

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DE FRANCE

MÉMOIRES

Secrétaire général de la Société:

R. DELABY,

Faculté de Pharmacie,
4, Avenue de l'Observatoire, Paris (6°).

Rédacteur en Chef du Bulletin

G. CHAMPETIER,

Institut de Chimie,
11, Rue Pierre-Curie, Paris (5°).

Rédacteur en Chef adjoint : G. KRAVTZOFF

COMMISSION D'IMPRESSION :

G. BERTRAND, A. DAMIENS, E. DARMOIS, J. DUCLAUX, A. LEPAPE, R. MARQUIS.

ANNEE 1938
CINQUIÈME SÉRIE - TOME V

SIÈGE DE LA SOCIÉTÉ 28, RUE St-DOMINIQUE, PARIS (7°)

MASSON ET C^{ie}, DÉPOSITAIRES

LIBRAIRIES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, boulevard Saint-Germain, Paris (6°).

Publication mensuelle subventionnée
par la Confédération des Sociétés scientifiques françaises
à l'aide des fonds alloués par le Parlement.

LIBRARY

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 22 NOVEMBRE 1937.

Présidence de M. JOLIBOIS, Président.

Le Procès-Verbal de la Séance précédente est adopté.

Sont présentés pour être nommés Membres :

MM. GIRARD (Maurice), pharmacien, interne en pharmacie des Hôpitaux de Paris, 16, rue Boutebrie, Paris (5^e), présenté par MM. BOUGAULT et CATTELAÏN.

M. CROZET (Marcel), docteur en pharmacie, Saint-Venant (Pas-de-Calais), présenté par MM. DELABY et CHARONNAT.

M. CHEVILLARD (Louis), sous-directeur au Collège de France, 4, boulevard Jules-Ferry, Paris (11^e), présenté par MM. HOUGET et CHAMPETIER.

M. GALAIS (Paul), docteur en pharmacie, ex-interne des Hôpitaux de Paris, 25, rue de Malherbe, Beauvais (Oise), présenté par MM. DELABY et CHARONNAT.

M. REICH (W. S.), Institut de Biologie physico-chimique, 13, rue Pierre-Curie, Paris (5^e), présenté par MM. G. URBAIN et G. CHAMPETIER.

M. SCALOS (Georges), ingénieur-chimiste, 30, rue Marni, Athènes (Grèce), présenté par MM. CHERAMY et DELABY.

M^{lle} LAGRANGE (Raymonde), licenciée ès sciences, 28, rue Berthollet, Paris (5^e), présentée par MM. DELABY et CHAMPETIER.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Les ressources minérales de la France d'outremer, tome V. Le Pétrole. Publication du bureau d'études géologiques et minières coloniales 1 vol. in-8°, 263 pages. Société d'Édition, 17, rue Jacob, Paris, 1937.

Lehrbuch der physikalischen chemie in elementar darstellung, 4^e tome, par le D^r John EGGERT, professeur à l'Université de Berlin, Verlag von Hirzel, Leipzig 1937.

Einführung in der quantenchemie, par le D^r Hans HELLMANN, professeur à l'Institut de physico chimie, Karpow à Moscou, Franz Deuticke, Leipzig et Vienne 1937.

La Société a reçu divers plis cachetés : n^o 733 et 734 de R. QUELET (10 juillet) ; n^o 735 de H. WAIL (18 juillet) ; n^o 736 de R. PAUL et G. HILLY (20 juillet) ; n^o 737 et n^o 738 de M. LIRERMANN (20 juillet) ; n^o 739 de F. TARADOIRE (16 septembre) ; n^o 740 de MM. LIBBERMANN et LAPINÉ (21 septembre) ; n^o 741 de A. E. TCHITCHIBABINE (22 septembre).

M. LE PRÉSIDENT prend la parole :

Nous avons le grand regret de porter à votre connaissance le décès de Henry Edward ARMSTRONG, professeur émérite au Collège impérial de science et technologie de Londres, membre d'honneur de notre Société.

ARMSTRONG qui vient de disparaître le 13 juillet dernier, à l'âge de 90 ans, était un des doyens de la chimie mondiale. Sa première publication sur l'analyse des eaux potables date de 1868. Jusqu'à la fin de sa vie il publia des travaux et des notes sur les sujets les plus variés. En 1931 a paru dans *Nature* un article signé de lui sur l'évolution cosmique. Une activité intellectuelle consacrée à la recherche pendant plus de 63 ans est un fait bien rare surtout lorsque cette activité a été aussi féconde que celle d'ARMSTRONG.

Son œuvre très originale est en même temps très étendue. Intéressé par toutes les formes de Chimie, aimant les idées nouvelles tout en ayant une certaine méfiance des mathématiques, il fut surtout spécialisé en chimie organique bien que l'on puisse citer de lui des mémoires de chimie minérale et de chimie physique.

Au début de sa carrière il a publié des travaux fort importants sur la nitration du phénol et de ses dérivés, sur les terpènes et sur le camphre, sur les dérivés du naphthalène. Après 1906 il se tourna plutôt vers la chimie biologique et s'intéressa aux enzymes.

La curiosité de son esprit le poussait aux études les plus diverses : la catalyse, la biréfringence des cristaux, l'électrolyse, la chimie des basses températures, la couleur des composés ; tous ces sujets étaient traités par lui avec un esprit critique aiguisé.

Ce chimiste remarquablement doué, causeur infatigable, travailleur acharné était en même temps musicien, amateur de belle peinture, entomologiste, géologue et botaniste.

Sa carrière de professeur ne fut pas moins brillante. Après avoir reçu les conseils de Hofmann et de Frankland il devint l'élève de Kolbe à Leipzig où il passa sa thèse de philosophie en 1870.

En 1884, il fut nommé professeur au Central Technical College rattaché à l'Université de Londres.

Sa retraite, en 1914, n'arrêta pas son activité et il continua à faire

partie du Comité de la célèbre organisation de recherches agronomiques à Rothamsted.

L'Angleterre perd en lui un des maîtres qui ont eu le plus d'influence sur la formation des chimistes anglais. Il a compté parmi ses élèves des hommes aujourd'hui justement célèbres, comme son fils, comme Lowry et sir William Pope.

Pour nous-mêmes son nom évoquera le souvenir d'un homme affable et sûr, ami sincère de la France, et chimiste de grande envergure.

M. le Chanoine PALFRAY donne lecture de la notice suivante :

La Société Chimique de France vient de perdre un de ses membres les plus distingués, le Chanoine Jean Baptiste SENDERENS.

Né en 1856, à Barbachen, petit village du canton de Rabastens-de-Bigorre (Hautes-Pyrénées), il fit plus tard de brillantes études secondaires au Collège de Garaison et fut ensuite professeur de sciences dans un autre collège celui de Sabart en Ariège. Mais il eut vite le désir de conquérir ses grades universitaires et fut envoyé à l'Institut Catholique de Toulouse. Là, il fut distingué par le professeur Filhol de la Faculté des Sciences de Toulouse qui se l'attacha comme collaborateur. Il conquiert sans désenparer la licence et le doctorat ès sciences, puis la licence et le doctorat en philosophie. L'Institut Catholique de Toulouse se l'attacha comme professeur de chimie. Il devait y rester jusqu'à la guerre.

Sa première Note à l'Académie des Sciences date de 1892. Il avait 26 ans. C'est alors que commença sa collaboration avec Paul Sabatier, de laquelle naquit la fameuse Note qui parut aux *C. R.*, en 1901, ainsi que le Mémoire d'ensemble publié aux *Annales de Chimie et Physique* en 1905, qui créaient véritablement l'hydrogénation catalytique industrielle, indépendante des métaux nobles et appelée à de si brillantes destinées. Elle valut à ses auteurs le prix Jecker en 1905, en attendant la consécration mondiale du prix Nobel, qui fut cependant, et on peut le regretter, unilatérale.

La première Note de 1892 devait être suivie de 115 autres Notes ou Mémoires, pour la plupart consacrés à la catalyse : transformation catalytique des huiles d'animaux marins, déshydratation complète ou partielle des alcools, estérification, éthérification, etc.

Pendant la guerre, il ne pouvait pas ne pas être fait appel à la science et à l'expérience de l'abbé SENDERENS et c'est ainsi qu'il fut attaché officiellement aux fabrications de guerre des usines Poulenc à Vitry-sur-Seine, où sa robuste santé lui permit de diriger des fabrications dont le danger lui parut négligeable puisque le devoir était là. Il devait y nouer de solides amitiés parmi le personnel de cet important établissement et tout spécialement avec l'un de ses éminents dirigeants, M. Camille Poulenc, un de nos présidents d'honneur. Du reste tous les savants avec qui il prenait contact à l'occasion de ses fonctions, conquis par la franchise et l'aménité de son caractère, devinrent ses fervents amis : Le Bel, Ch. Moureu, Urbain, Jean Perrin et tant d'autres.

Entre temps il avait été fait Chevalier de la Légion d'honneur, et, sur l'avis unanime de la Section de Chimie, il avait été nommé membre correspondant de l'Académie des Sciences.

Cependant l'âge venait et il quittait l'usine de Vitry pour retourner à son village natal. Mais ce n'était pas pour y goûter un repos complet, si mérité qu'il fût. C'était pour y organiser, avec le concours empressé et efficace de son ami, M. Camille Poulenc, un laboratoire fort bien outillé, baigné de calme dans la campagne aimée, où il continua ses recherches, et d'où sortirent des Notes importantes qu'il aimait à venir présenter lui-même en séance à l'Académie des Sciences.

C'est là que, dans la plénitude de ses facultés, il s'est éteint le 26 septembre 1937, à l'âge de 81 ans.

A ses obsèques, M. Camille Poulenc, représentant officiellement la Société Chimique de France, se fit l'interprète ému et fidèle de nos sentiments envers l'illustre défunt et sa famille.

M. le Chanoine SENDERENS fut une grande figure de la Chimie française. Ces courtes notes ne sauraient être qu'une sorte d'avant-propos. Une notice plus substantielle lui sera consacrée prochainement.

M. DELÉPINE fait part de la mort de M. Paul GOISSEDET dans les termes suivants :

• Bien que ce ne soit pas la coutume de rappeler ici les mérites des Chimistes qui ont surtout vécu une vie industrielle, je demande qu'il soit fait une exception pour un des plus éminents, M. Paul GOISSEDET, Sous-directeur des recherches Pharmaceutiques aux usines Rhône-Poulenc, décédé le 10 juillet 1937, à Choisy-le-Roi après une courte maladie. •

M. DESPOIS, son collaborateur et ami depuis bien des années, a bien voulu écrire à son sujet la courte biographie qui suit.

Fils d'un professeur de Mathématiques au lycée de Vendôme, Paul GOISSEDET naquit en cette ville en 1885 ; il fit ses études secondaires au lycée de Rouen et y remporta les plus vifs succès. Elève distingué de l'Institut de Chimie appliquée de Paris, il était en 1907 préparateur de LEMOINE à l'Ecole Polytechnique ; entre temps, il avait conquis les certificats de licence qui lui eussent permis de suivre la carrière scientifique s'il l'eût désiré. Après un court séjour dans l'industrie de la Soie artificielle, il entra dans le laboratoire d'André JOB, au conservatoire des Arts et Métiers. Il y commençait une thèse sur l'hydrogénation du Nickel carbonyle lorsque la guerre survint.

Après avoir circulé dans divers services militaires, il revint dans le laboratoire de JOB, avec son camarade GUINOT et participa activement à la Chimie de guerre. Son nom restera attaché à la préparation du cyanure de benzyle bromé et aux premiers essais fructueux de celle du sulfure d'éthyle dichloré par action du chlorure de soufre sur l'éthylène, qui devait rendre des services incompa-

rables à la défense nationale. Les détails de ces recherches de JOB, GOISSEDET et GUINOT sont naturellement restés inédits, mais l'Académie des Sciences tint néanmoins à les récompenser par l'attribution d'une mention du Prix Monthyon à GOISSEDET et à GUINOT, en 1920, car certains de ses membres ne les ignoraient pas et en connaissaient toute la valeur.

Après la guerre, il fut choisi parmi les officiers contrôleurs des usines allemandes, notamment celles de Höchts. De retour, il pensa que faute de moyens personnels, il valait mieux renoncer à une carrière universitaire et se diriger résolument vers l'industrie. Après un séjour à la Compagnie nationale des Matières colorantes, et aux ateliers de récupération de l'ypérite du Champagne, il entra en 1923, aux usines du Rhône. Il resta à Lyon jusqu'en 1928, puis vint à Vitry-sur-Seine après la fusion des usines du Rhône et des Etablissements Poulenc, en qualité de Sous-directeur des recherches Pharmaceutiques.

Il ne saurait être fait état ici de tous les travaux accomplis par M. GOISSEDET, mais on peut dire, sans aucune exagération, qu'il apportait une ardeur extraordinaire presque toujours couronnée de succès à résoudre les questions posées, fussent-elles les plus diverses, perfectionnements ou créations. Nous citerons : pipérazine, atophan, scurocaine, acides arsiniques, théobromine, éphédrine synthétique, acide nucléique, hypnotiques, purgatifs, insecticides, plastifiants, bismuth liposoluble, composés antimoniés, analeptiques, hexylrésorcine, théophylline à partir de la caféine, produits antimalariques, antistreptococciques, etc.

GOISSEDET était un passionné de la chimie. Ses succès n'étaient pas le fait du hasard, ni de l'improvisation, mais d'un travail constant. Et c'est là que son exemple peut être médité par de nombreux chimistes de laboratoires industriels : il lisait beaucoup, emportant chez lui livres, brevets, revues, périodiques ; il s'instruisait de toutes les nouveautés utiles pour son travail et celui des collaborateurs qu'il avait à diriger. Ni méthodes chimiques, ni orientations nouvelles de la médecine, puisqu'il s'occupait surtout de produits pharmaceutiques, ne lui échappaient. Une mémoire merveilleuse, une connaissance personnelle de la technique des réactions chimiques les plus variées, lui permettaient de donner à tous des conseils pour ainsi dire instantanés qu'il prodiguait avec la meilleure bonne grâce, sans ménager les encouragements si les choses n'allaient pas aussi vite qu'on aurait dû le prévoir. A cet égard, c'était véritablement le chef rêvé pour ceux qui l'entouraient et de semblables unions de l'esprit et du travail doivent être données en exemple.

M. Pierre de Bæco communique sur *l'obtention des sels basiques au moyen de l'électrolyse par étincelle*.

Description de l'appareillage qui permet de se rapprocher des meilleures conditions de rendement faradique.

Élimination des diverses causes d'erreur et en particulier de la réduction.

Méthode d'analyse des précipités obtenus.

Application de la méthode des restes.

Résultats obtenus avec les sels de cuivre, de nickel et de zinc.

M. G. DUPONT expose en son nom et ceux de MM. V. DESREUX et R. DULOU une *étude spectrographique et chimique de quelques terpènes aliphatiques. Quelques alcools et aldéhydes aliphatiques.*

Les auteurs reprennent, à l'aide des spectres Raman, l'étude des alcools et aldéhydes terpéniques aliphatiques les plus courants et de leurs produits d'hydrogénation.

En dehors des spectres fournis, les résultats de cette étude peuvent se résumer comme suit :

1° Dans le *géraniol* de l'essence de citronnelle de Java, la forme α n'a pu être caractérisée. L'impureté à doubles liaisons terminales présente dans ce *géraniol*, étant, en majeure partie constituée de linalol.

L'hydrogénation du linalol par le nickel de Raney conduit au citronellol.

2° Le *géraniol* et le *nérol* ont des spectres presque identiques. Il n'a pas été possible de passer du premier au second de ces alcools par l'action de l'acide iodhydrique.

3° Le *linalol* étudié se présentait uniquement sous la forme β . Son hydrogénation soit par le nickel actif, soit par le platine conduit au diméthyl-2.6 octène-2-ol-6.

4° Le *citral* et le *citronellal*, enfin ont été étudiés. L'hydrogénation du citral, à l'aide du nickel de Raney, a conduit au citronellol en passant intermédiairement par le citral.

Ont pris la parole MM. DELÉPINE et DELABY.

M. VAVON expose en son nom et au nom de M. ANZIANI les résultats qu'ils ont obtenus sur l'*oximation des aldéhydes et des cétones par la chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de quantités variables de soude*. La courbe des vitesses en fonction de la quantité de soude présente un minimum extrêmement aigu qui correspond au mélange équimoléculaire de chlorhydrate et de soude.

Le mélange chlorhydrate + hydroxylamine, qui est très stable et donne de grandes vitesses, a permis aux auteurs de préparer les oximes de quelques acétophénonnes ramifiées, oximes qui n'avaient pu être obtenues jusque-là.

Enfin les aldéhydes *o*-oxybenzoïques réagissent beaucoup plus vite que leurs isomères *para*. Ceci peut-être rattaché à la « chélation » établie pour l'aldéhyde salicylique tant par l'étude dans l'infra-rouge que par le spectre Raman.

Un mémoire paraîtra prochainement au *Bulletin*.

MM. DELÉPINE, A. WAHL, SANNIÉ, PALFRAY, AMIEL, DELABY, JOLIBOIS ont pris la parole.

SÉANCE DU 12 NOVEMBRE 1937.

Présence de M. JOLIBOIS, Président.

ASSEMBLÉE GÉNÉRALE.

A l'unanimité des Membres présents, l'Assemblée décide d'adopter les propositions du Conseil, relatives à l'aménagement de la cotisation, en raison des conditions économiques actuelles.

La cotisation sera donc portée, pour l'année 1938, à 200 fra. (France), 225 fra. (Etranger, tarif n° 1), 250 frs. (Etranger, tarif n° 2).

ASSEMBLÉE ORDINAIRE.

Le Procès-verbal de la séance précédente est adopté.

M. le PRÉSIDENT transmet à M. le Professeur KARRER, Membre d'Honneur, les félicitations de la Société chimique, pour l'attribution qui vient de lui être faite du prix Nobel de Chimie pour 1937.

Sont nommés Membres de la Société :

M^{lle} LAGRANGE, MM. GIRARD, CROZET, CHEVILLARD, GALAIS, REICU, SEALOS.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

M. RAOUL (Yves), Pharmacien chef de l'Hospice de Saint-Denis, 7 bis, rue du Fort-de-l'Est, Saint-Denis (Seine), présenté par MM. G. BERTRAND et R. FABRE.

M. PARISOT (Jean), ingénieur-chimiste I. C. N., chef de Service à la Société Le Carbone-Lorraine, Pagny-sur-Moselle (Meurthe-et-Moselle), présenté par MM. TRAVERS et OSWALD.

BOUILLIUX (G.), Ingénieur-chimiste I. C. P., 11 bis, rue Vasco-de-Gama, Paris (15^e), présenté par MM. RUMPF et KAHANE.

CUCULESCO (Vasile), docteur en chimie, assistant au Laboratoire de chimie organique à l'Université Cernauti, str. zimbrului 27, Cernanti (Roumanie), présenté par MM. DELABY et CHARONNAT.

DURANTON (Bernard), chimiste, boîte postale 87, Troyes (Aube), présenté par MM. BOUCHONNET et DELABY.

INSTITUT FRANÇAIS DU CAOUTCHOUC, place Marcelin-Berthelot, Paris, et SOCIÉTÉ DES PLANTATIONS DES TERRES ROUGES, 236, rue Mac-Mahon, Saïgon (Cochinchine) présentés par MM. DELÉPINE et DUFBAISSE.

Les plis cachetés suivants ont été déposés : n° 712, par M. Ch. MAYER, le 11 novembre; n° 713, par M. BOUGAULT, le 12 novembre.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

The reactions of pure et hydrocarbons par M. Gustav EGLOFF, Directeur de recherches Universal oil products Company Chicago (Ill.) American chemical Society Monograph séries, Reinhold. Publishing Corporation New-York 1937.

Collisions of the second kind then role in physics and chemistry par E. J. B. WILLEY, Edw. Arnold and Co, Londres 1937.

M. MARSCHALK demande l'ouverture et la publication du pli cacheté n° 730, déposé le 20 mai 1937; il est intitulé : *Sur la constitution du corps de Russig (soi-disant dioxy-6.13 pentacène diquinone-5.14.7.12)*.

M. A. WAHL, en son nom et celui de M. LIVOVSKI, fait une communication sur les *homologues de l'oxindole*.

L'un des auteurs (Livovski), a préparé les diméthyl-oxindoles en cyclisant suivant Stollé les chloroacétyl-méta et para oxyindines par Cl_3Al (1). Cette réaction doit normalement conduire, respectivement au diméthyl-5.7 et au diméthyl-4.7-oxindole de formule brute $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}$. Un composé de cette formule a été décrit par Wispek (2) en 1883, sous le nom de *carbomesyl*; son mode d'obtention doit le faire considérer comme identique avec le diméthyl-5.7-oxindole. Wispek part du mésitylène (triméthyl-1.3.5-benzène) qu'il transforme successivement en bromure, cyanure, acide, diméthyl-phényl-acétique qui est nitré et finalement réduit. MM. A. Wahl et Livovski ont répété ce travail et ont effectivement obtenu le carbomesyl, F. 232° dont l'analyse et le poids moléculaire confirment la formule $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}$. D'après cela le carbomesyl a bien la constitution du diméthyl 5.7-oxindole; l'expérience montre qu'il diffère cependant de celui fourni par la réaction de Stollé (F. 153°). On doit donc se demander si cette dernière ne s'accompagne pas d'une anomalie qui serait due à l'action de Cl_3Al dont il existe beaucoup d'exemples. Ceci est rendu vraisemblable par le fait qu'en traitant par Cl_3Al la chloro-acétyl-xylidine vicinale (diméthyl-1.3-amino-2-benzène) M. A. Wahl et Livovski ont obtenu un composé $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}$ qui, lui aussi, présente la composition et les caractères d'un diméthyl-oxindole. Mais dans ce cas la cyclisation n'est possible que s'il se produit une transposition d'un CH_3 . Si la position que ce groupe vient occuper n'est pas encore connue, ces faits montrent toutefois que la constitution des homologues de l'oxindole préparés par la cyclisation au moyen de Cl_3Al n'est pas établie avec certitude.

M. MARSCHALK prend la parole à la suite de cet exposé.

M. PALFRAY, en son nom et celui de M. MASTAGLI, communique sur l'action réductrice des benzylates alcalins sur certains aldéhydes.

(1) C. R., 1936, 203, 1265.

(2) WISPEK, *Berichte.*, 1883, 16, 1577.

Sans préjudice de ce qui se passe avec les aldéhydes en général, nous examinerons ici l'action des benzylates alcalins sur deux groupes particuliers d'aldéhydes :

1° Les aldéhydes hydratropique et *p*-méthylhydratropique. Ici la chaîne étant saturée on a pu, dans un essai qualitatif, mettre en évidence la mise en liberté d'hydrogène. Faute d'accepteur, l'hydrogène se dégage et peut être recueilli, même si on arrête la réaction de très bonne heure ;

2° Les aldéhydes α,β -éthéniques du type α -alcoylcinnamique, conduisent à l'alcool saturé si on opère à température assez élevée par exemple à l'ébullition du benzylate. Mais le benzylate de sodium donne l'alcool non saturé si on a soin de maintenir la température au-dessous de 100°. On obtient ainsi les alcools α -alcoylcinnamiques avec les rendements de l'ordre de 90 0/0 et même plus.

M. CARRÉ a pris ensuite la parole.

M. SANNIÉ expose ses travaux sur l'obtention du méthylcholanthrène à partir de l'acide cholique.

La méthode préconisée est une simplification de celle publiée par Fieser et Neumann en 1935. L'acide 3.7-dihydroxy-12 cétocholannique, au lieu d'être obtenu par réduction de l'acide 3.7.12-tricétocholannique, est obtenu directement par l'oxydation du dérivé diacétylé en 3.7 de l'acide cholique. On peut ainsi, sans aucun appareillage spécial autre qu'une bonne pompe à vide, obtenir directement le méthylchalanthrène à partir de l'acide cholique. Le rendement est d'environ 3 0/0.

MM. DELÉPINE, VAVON, DELABY, JOLIBOIS ont pris la parole à la suite de cette communication.

Sur les alcaloïdes du quinquina.

M. E. LÉGER apporte de nouvelles précisions à la constitution des isomères des alcaloïdes des quinquinas obtenus autrefois avec E. Jungfleisch dans l'action de SO_4H_2 à 50 0/0 sur ces alcaloïdes. Il examine également la constitution de certains isomères de la cinchonidine et de la quinidine.

Société Chimique de France. — Section de Strasbourg-Mulhouse.

SÉANCE DU 1^{er} JUILLET 1937.

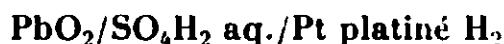
Présidence de M. HUGEL, Président.

Recherches sur les réactions à la positive de l'accumulateur au plomb : I. — Mesure de la quantité d'acide consommée en décharge ; II. — Allure de la consommation d'acide au cours de la décharge ; par V. SINN.

Recherches sur les réactions à la positive de l'accumulateur au plomb : par V. SINN.

I. — Mesure de la quantité d'acide consommée en décharge.

L'auteur détermine la consommation d'acide en décharge par la positive d'un accumulateur au plomb en l'opposant à une électrode à hydrogène :



La positive est constituée par du PbO_2 en poudre, la négative est une toile de platine platinée disposée à la surface de l'électrolyte. Pour éviter les différences de concentration entre l'intérieur de la masse positive, l'électrolyte, introduit en quantité connue, circule à l'aide d'une petite pompe à travers la masse positive. La consommation d'acide en fonction de la quantité d'électricité débitée est déduite de la résistance d'un vase conductimétrique placé sur le circuit du liquide, dont la température est fournie par un thermomètre à résistance de platine. Pour augmenter le débit de l'électrode à hydrogène, l'ensemble est placé dans une bombe sous 25 atm. de pression d'hydrogène. L'hydrogène dissous dans l'électrolyte réduit la masse positive, ce qui donne une consommation secondaire d'acide à déduire de la consommation globale d'acide pour avoir la consommation d'acide due à la seule production d'électricité.

Cette consommation d'acide concorde avec celle prévue par la double sulfatation à moins de 1 0/0 près. Les expériences sont en contradiction avec la théorie de Féry.

II. — Allure de la consommation d'acide au cours de la décharge.

L'auteur suit la consommation d'acide au cours de la décharge en fonction de la quantité d'électricité débitée. La consommation d'acide est proportionnelle à la quantité d'électricité débitée, ce qui exclut la formation intermédiaire d'oxydes basiques.

Sur le 1,1,1-trichloro-propène-2 ; par P. RENN.

Nous avons étudié la déshydratation de l'alcool 1,1,1-trichloro-iso-propylique. Par P_2O_5 nous avons isolé le 1,1,1-trichloro-propène-2 : $CCl_3-CH=CH_2$. A partir de l'alcool 1,1,1-trichloro-isobutylique nous avons, par le même procédé, isolé le 1,1,1-trichloro-butène-2 : $CCl_3-CH=CH-CH_3$. La structure de ces deux trichlorures a été déterminée par ozonisation.

Des essais d'isomérisation, faits sur le trichloro-propène, ne nous ont pas permis d'isoler son isomère allylique. Des essais d'hydrolyse ou de double décomposition ne nous ont pas conduit à des composés dichlorés de formule générale : $CCl_2=CH-CH_2Y$, ou Y est un substituant quelconque, mais, nous ont permis de montrer la formation d'acide acrylique, produit par réaction normale. Un essai d'alcoololyse, fait sur le trichloro-butène, nous a conduit à du crotonate d'éthyle, puis après saponification à de l'acide crotonique.

Sur quelques azoïques dérivés de l'hydroquinone.

MM. STAEBLING et BADER communiquent ce qui suit :

On sait que toutes les tentatives faites pour copuler directement un diazoïque avec l'hydroquinone ont échoué en raison des fortes propriétés réductrices de celle-ci.

Witt a préconisé de bloquer un des oxhydriles de l'hydroquinone par benzylation, de copuler la benzoylhydroquinone, puis de saponifier le produit obtenu. Cette méthode présente des inconvénients, notamment celui de conduire à une copulation en milieu alcoolique, de rendements forcément médiocres.

Il a paru intéressant d'effectuer le blocage par estérification au moyen de l'acide chlorosulfurique en milieu pyridinique, suivant la méthode employée par l'un d'eux pour la préparation des indigo-sols, méthode simple, et qui ne met en jeu que des réactifs peu coûteux ou récupérables, et d'effectuer ensuite la copulation avec les esters sulfuriques sodés, produits solubles, donc de copulation facile.

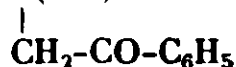
Cette méthode a pleinement réussi et a permis de préparer d'abord les éthers des azoïques eux-mêmes avec l'aniline et la *p*-toluidine, identifiés avec ceux obtenus par Witt, et de plus quelques azoïques nouveaux et leurs éthers sulfuriques sodés, notamment ceux que l'on obtient à partir de 2,5-dichloraniline, de *p*-nitro-*o*-toluidine, de benzène-oxy-*o*-amino-*p*-chlorobenzène, et de 4-amino-2,5-diéthoxy-phénylanilide.

Tous ces colorants sont parfaitement cristallisés et faciles à isoler. Ils teignent la laine en bain acide dans des tons jaunes, orangés et bruns, mais ne paraissent pas pour le moment présenter d'intérêt pratique. Les éthers sulfuriques sodés sont caractérisés par une extrême sensibilité aux acides.

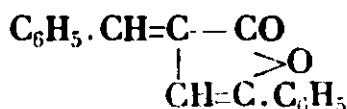
*Sur la condensation de l'acide phénylpyruvique
avec l'acétophénone.*

En vue d'apporter une contribution à l'étude du comportement des acides α cétoniques vis-à-vis des composés à H mobile, M. CORRIER rappelle qu'il a étudié l'action des acides phénylpyruvique et benzyl-pyruvique sur le cyanure de benzyle.

La présente communication est relative à la condensation du phénylpyruvate de sodium avec l'acétophénone : la réaction réalisée en milieu hydro-alcoolique en présence de potasse s'effectue avec un assez bon rendement et aboutit au sel de sodium d'un acide α alcool γ cétonique, issu de la condensation d'une molécule d'acide phénylpyruvique et d'une molécule d'acétophénone auquel l'auteur attribue la constitution répondant à la formule :



ce corps donne en effet, par action déshydratante de l'acide chlorhydrique en milieu acétique deux composés : 1° un acide éthylénique ; 2° une lactone éthylénique, fortement colorée en jaune, de formule :



Sur la transposition du trichloroisobutylène.

Dans une précédente communication (*Bull.* 1937, p. 7) M. JACOB a montré que la déshydratation de l'acétone-chloroforme conduit à un trichlorisobutylène $\text{CCl}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{Cl}$. Eb. : 155° par transposition d'un produit primaire hypothétique $\text{CCl}_3\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$. De nouvelles expériences ont permis d'isoler effectivement ce trichlorure normal Eb. : 132°. Il se forme en quantité importante à côté de son isomère lorsqu'on effectue la déshydratation par P_2O_5 en présence de diméthylaniline. L'isolement est rendu difficile par l'existence d'un produit accessoire le chlorure d' α -chlorisobutyryle $\text{COCl-CCl}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$. Eb. : 129° formé probablement par enlèvement de HCl à l'acétonechloroforme et isomérisation de l'oxyde d'éthylène $\text{CCl}_2\text{-C}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$



formé.

La constitution des 2 trichlorures a été démontrée par l'ozonisation qui conduit d'une part à la trichloracétone, d'autre part à la monochloracétone.

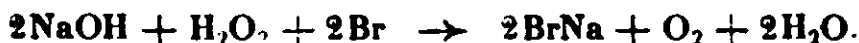
M. JACOB vérifie facilement que le trichlorure normal subit l'isomérisation antérieurement supposée. Il donne d'autre part, par double décomposition anormale, les mêmes dérivés que son isomère.

Présentation de réactions accompagnées de luminescence rouge.

M. P. GROU communique ce qui suit :

En faisant passer des vapeurs de brome ou du chlore dans un

mélange concentré de sonde caustique et d'eau oxygénée, on observe dans l'obscurité qu'une vive lueur rouge accompagne la réaction :



La sonde peut être remplacée par la potasse, la lithine, le carbonate de sodium ou de potassium. D'autre part, on peut substituer au mélange de soude caustique et d'eau oxygénée une solution aqueuse de peroxyde de sodium.

Cette vive luminescence doit être rapprochée de celle qui se produit par mélange d'hypobromite ou d'hypochlorite et d'eau oxygénée ($\text{BrONa} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{BrNa} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$), mais qui est beaucoup moins visible, même lorsque l'on opère avec des solutions concentrées.

Dans une première expérience très simple un courant d'air, produit par aspiration à la trompe, traversait un premier laveur renfermant du brome, puis un second contenant le mélange concentré de soude et d'eau oxygénée ; la lueur était visible de tout l'amphithéâtre. Une seconde expérience faite avec un courant de chlore et utilisant un dispositif spécialement étudié a montré une luminosité très belle et d'une intensité telle qu'elle était visible même à la lumière électrique.

Société chimique de France. — Section de Lyon

SÉANCE DU 25 JUIN 1937.

Présidence de M. AUMÉRAS, Vice-Président.

Passage d'une cétone aliphatique α -éthylénique à une cétone cyclobutanique intranucléaire.

M. COLONGE a montré (*Bull.*, 1933, **53**, 282) que la diéthylcétone peut être condensée soit par les composés aminomaguésiens mixtes, soit par BrH ; il obtient deux cétones, l'une éthylénique B, la méthyl-4 éthyl-5 heptène-4 one-3, semicarbazone F. 108° : l'autre A, présumée également éthylénique et qui est en réalité une cétone cyclobutanique intranucléaire, le diméthyl-1.3 diéthyl-2.2 cyclobutanone-4, semicarbazone F. 159°.

La constitution de ces deux cétones a été démontrée par oxydation. La cétone A fournit sous l'action de MnO_4K , un diacide cétonique, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5$, méthyl-4 diéthyl-3.3 pentanone-2 dioïque, F. 122°, donnant avec l'hydrazine un acide pyridazinone carboxylique $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$, F. 164°. Le diacide cétonique peut être oxydé par l'acide

chromique en un diacide $C_9H_{16}O_4$, méthyl-2 diéthyl-3.3 butanedioïque, F. 95-103°, et dont le phénylimide fond à 191°.

La cétone B est transformée, par MnO_4K , en diéthylcétone et en acides acétique et propionique.

On peut passer de la cétone A à la cétone B et inversement, par addition de BrH sur l'une d'elles, et par traitement de la cétone β -bromé ainsi obtenue, soit par la pyridine ou par le carbonate de calcium en présence d'eau, ce qui conduit uniquement à la cétone B, soit par la potasse alcoolique, ce qui donne un mélange des cétones A et B.

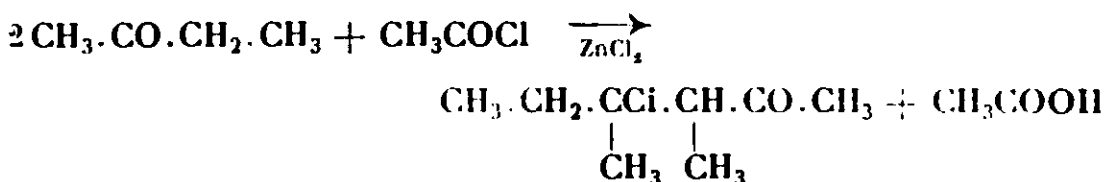
L'auteur poursuit son étude en vue de généraliser ce passage des cétones α -éthyléniques aux cétones cyclobutaniques.

Condensation des cétones par les chlorures d'acides.

MM. COLONGE et MOSTAFAVI ont repris l'étude d'une réaction préconisée par Descudé (*Ann. Chim.*, 1903, **29**, 486) et qui consiste à traiter les cétones par un chlorure d'acide organique en présence de chlorure de zinc.

De leurs essais, effectués sur de nombreuses cétones et dans diverses conditions, les auteurs arrivent aux conclusions suivantes :

1° La réaction de Descudé a lieu entre la cétone (deux molécules) et le chlorure d'acide (une molécule) ; le chlorure de zinc ne joue qu'un rôle catalytique car il peut être employé en très faibles quantités. Il se forme une cétone β -chlorée, tandis qu'il s'élimine une molécule d'acide organique ; exemple :



2° Le chlorure de zinc peut être remplacé par d'autres chlorures métalliques : Cl_2Sn , Cl_4Sn , Cl_2Hg , Cl_3Fe , Cl_3Al , etc. ;

3° Le chlorure d'acide organique peut être remplacé avantageusement par l'oxychlorure de phosphore, ce dernier provoque d'ailleurs, en l'absence de chlorure métallique, la condensation des cétones $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ et, en présence de chlorure métallique, il ne réalise que les condensations de cétones susceptibles d'être faites par l'acide bromhydrique (V. Grignard et J. Colonge, *C. R.*, 1930, **190**, 1349) ; mais l'emploi de l'oxychlorure de phosphore est plus pratique que celui de l'hydracide ;

4° La méthode de Descudé n'est pas aussi générale que son auteur le prétendait ; les cétones comme la pinacolone et l'isobutyronone ne sont pas condensées ;

5° Ce sont donc les composés aminomagnésiens mixtes (J. Colonge, *Bull.*, 1934, **1**, 1101) qui sont actuellement les meilleurs agents de condensation des cétones sur elles-mêmes.

Sur la désulfurase.

MM. Cl. FROMAGEOT et R. MOUBASHER exposent ce qui suit :

La désulfurase est le ferment qui, en présence d'un donateur d'hydrogène, provoque l'arrachement du groupement SH de la cystéine pour donner naissance dans le milieu à H_2S .

Les auteurs ont poursuivi leurs recherches sur ce ferment en étudiant le dégagement d' H_2S sous l'influence d'une préparation fermentaire obtenue à partir de B. Coli, et agissant sur la cystéine en présence d'une série de donateurs d'hydrogène différents et de plusieurs substances susceptibles d'agir en antiseptiques.

Le dégagement d' H_2S , en présence de glucose par exemple, est inhibé par le toluène, le chloroforme, les fluorures et le thymol; mais il se fait très bien en présence de cyanure de potassium M/20. En présence de formiate de sodium, la production d' H_2S se fait très bien en présence de toluène et de fluorure, mais elle est inhibée par le cyanure, etc.

D'autre part, l'on peut obtenir un jus de macération, parfaitement limpide et doué d'une propriété désulfurante intense. En se servant de la poudre fermentaire, et de ce jus, les auteurs ont étudié l'action du p_H sur la vitesse de la réaction; le p_H optimum se trouve aux environs de 6,4 et il est très étroitement délimité. Enfin, l'acide citrique exerce une action inhibitrice très nette qui a fait également l'objet de mesures précises.

Société chimique de France. — Section de Bordeaux

Présidence de M. LABAT, Vice-Président.

SÉANCE du 3 JUILLET 1937.

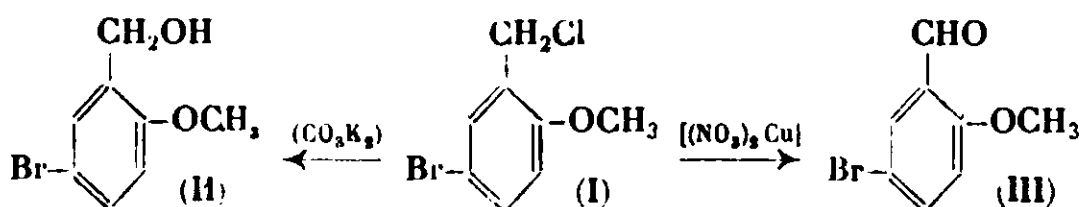
Synthèses à partir du para-bromoanisol, alcool méthoxy-2 bromo-5 benzylique et aldéhyde méthoxy-2 bromo-5 benzolique.

MM. R. QUELET et M. PATY communiquent les premiers résultats d'un travail se rapportant à l'édification d'une série de composés bromométhoxylés du benzène à partir du para-bromoanisol.

Les synthèses envisagées sont réalisées en utilisant comme produit intermédiaire le méthoxy-2 bromo-5 α -chlorotoluène (I), obtenu avec un très bon rendement en saturant par le gaz chlorhydrique un mélange de para-bromoanisol, de formol et de chlorure de zinc.

Ce chlorure, chauffé pendant 14 heures avec une solution bouillante de carbonate de potassium, fournit, avec un rendement de 85 0/0, l'alcool méthoxy-2 bromo-5 benzylique : $C_8H_9O_2Br$ (II),

aiguilles F. 72°, un peu soluble dans l'eau bouillante, dont la phényluréthane fond à 121°,5.



Knorr et Horlein (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1909, **42**, 3499), qui ont obtenu cet alcool par méthylation du phénol correspondant, indiquent un point de fusion peu net situé au voisinage de 75°.

L'ester acétique : $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Br}$, se prépare avec un rendement de 60 0/0 en chauffant pendant 2 heures, à l'ébullition, le chlorure avec une solution acétique d'acétate de sodium. Il bout à 170° sous 15 mm. et cristallise en aiguilles fondant à 64°.

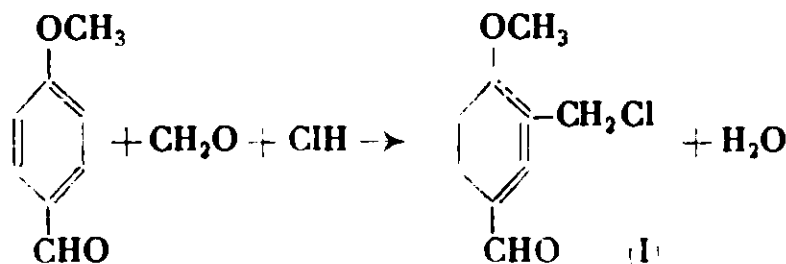
L'aldéhyde méthoxy-2 bromo-5 benzolque : $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$ (III), qui avait été obtenu par Perkin (*Ann.*, 1868, **145**, 301) par bromuration de l'éther méthylique de l'aldéhyde salicylique, peut être préparé très facilement à partir du dérivé chlorométhylé du para-bromo-anisol. Les deux méthodes classiques : oxydation par le nitrate de cuivre (Grimaux et Lauth), action sur l'hexaméthylène tétramine (Sommelet), permettent de réaliser la transformation. Les meilleurs résultats ont été obtenus en chauffant le chlorure avec une solution hydro-acétique de nitrate de cuivre renfermant, pour 1/2 molécule de chlorure, 80 g. de nitrate de cuivre, 400 cm³ d'eau et 200 cm³ d'acide acétique.

L'aldéhyde obtenu fond à 114°,5 et donne une semicarbazone cristallisant, dans l'alcool, en écailles F. 244-245°.

*Chlorométhylation de l'aldéhyde anisique.
Passage au méthylol-2 méthylal-4 anisol.*

MM. R. QUELET et J. ALLARD ont pu étendre à l'aldéhyde anisique la réaction de chlorométhylation mise au point par Blanc dans le cas des carbures benzéniques et utilisée par Quelet pour réaliser la synthèse du chlorure d'anisyle et de ses homologues.

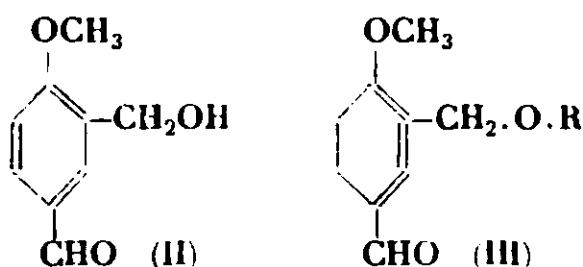
En saturant à chaud, par un rapide courant de gaz chlorhydrique, un mélange bien agité de 270 g. d'aldéhyde anisique, 200 g. de formol et 100 g. de chlorure de zinc, les auteurs réalisent la condensation envisagée avec un rendement atteignant 80-85 0/0 :



Il se forme en même temps des traces de dérivés diphenyl ou triphenylméthaniques qui, par oxydation à l'air, donnent des produits colorés qu'il est impossible d'éliminer par cristallisation. Le chlorure formé : $C_9H_9O_2Cl$ (I) a pu être isolé à l'état pur après une distillation sous pression réduite suivie d'une cristallisation dans l'alcool. Il se présente sous forme d'aiguilles F. 60° , Eb₃ : $150-155^\circ$. Il donne une semicarbazone F. $192-193^\circ$; oxydé par le permanganate en solution concentrée et chaude, il fournit l'acide para-méthoxyisophtalique F. $273-275^\circ$, ce qui démontre que, conformément à la règle habituelle, le radical CH_2Cl s'introduit en ortho par rapport à OCH_3 .

La distillation sous pression réduite s'accompagnant d'une décomposition partielle, il est avantageux, pour les usages courants, d'utiliser le chlorure brut après l'avoir lavé soigneusement et lui avoir fait subir une seule cristallisation dans l'alcool.

Hydrolysé par chauffage avec une solution de carbonate de potassium, ce chlorure a fourni l'alcool correspondant : méthylol 2 méthylal-4 anisol $C_9H_{10}O_3$ (II), aiguilles (eau) F. 50° , phényluréthane F. 103° .



Les éthers-oxydes (III) de cet alcool s'obtiennent en traitant le chlorure par les alcoolates de sodium exempts de soude. Les produits suivants ont été préparés :

Ether méthylique : méthoxy-2 méthylal-5 (α -méthoxy) toluène : $C_{10}H_{12}O_3$, aiguilles F. 35° , Eb₁₅ : $164-165^\circ$, semicarbazone F. 150° .

Ether éthylique : méthoxy-2 méthylal-5 (α -éthoxy) toluène : $C_{11}H_{14}O_3$, liquide Eb₁₅ : $172-175^\circ$, $d_4^{25} = 1,107$, $n_D^{25} = 1,5440$, semicarbazone F. 141° .

*Sur le dosage par réduction et par précipitation
de l'acide ascorbique,*

par L. ESPIL et L. GENEVOIS.

L'un de nous, en collaboration avec M^{lle} GATET, a indiqué récemment que l'on pouvait titrer le pouvoir réducteur de l'acide ascorbique par le dichlorophénol-indophénol, en se débarrassant du pouvoir réducteur de la cystéine par combinaison du groupement SH avec le bromacétate de soude à p_H 8, en 20 minutes à 40° . Depuis l'un de nous a simplifié cette technique en montrant que le formol aboutit au même résultat, d'une manière pratiquement instantanée si la concentration est normale en formol. L'addition de CNK permet de supprimer le pouvoir réducteur dû aux métaux lourds, aux ions ferreux en particulier. Ces méthodes ne suffisent nullement à

démontrer la présence de l'acide ascorbique. Elles indiquent simplement des corps réducteurs sur le dichlorophénol qui ne sont ni des dérivés à fonctions SH, ni des ions métalliques. L'acide ascorbique sous sa forme oxydée aussi bien que sous sa forme réduite, peut être précipité d'une façon quantitative, même en milieu extrêmement étendu (N/10.000), en milieu chlorhydrique 2 N par la 2.4-dinitrophénylhydrazine en excès; dans ces conditions de concentration la réaction se fait en quelques heures à 95°. Le précipité obtenu est une ozazone, où 2 molécules de dinitrodérivé se combinent à 1 d'acide ascorbique; le précipité obtenu est 3,05 fois plus lourd que le corps dosé. Il fond vers 250° environ au tube capillaire en se décomposant. Il est soluble à froid dans les alcools méthylique, éthylique, benzylique, isobutylique, le méthylal, le dioxane, le chloroforme, le toluène, le mononitrobenzène, le perchloréthylène, l'acétate de méthyle, la glycérine, l'acétone; la solution dans la pyridine prend une couleur vert brunâtre. Le précipité est un peu soluble à chaud dans les alcools amylique et heptylique, le trichloréthylène; il est peu soluble dans l'éther sulfurique; il est insoluble à froid dans le tétrachlorure de carbone, le dichloréthylène et l'éther de pétrole. Il se dissout en brun dans une solution normale de CO_3Na_2 , d'où l'on peut aisément le reprécipiter par ClH ; il est insoluble dans une solution de CO_3NaH saturée de CO_2 ; l'hydrazone de l'acide pyruvique se dissout instantanément dans la solution bicarbonatée. L'ozazone de l'acide ascorbique peut ainsi se séparer des autres ozazones et hydrazones connues.

Fixation du sulfocyanogène par divers composés non saturés,

par M. MESNARD.

Poursuivant ses recherches sur la fixation du sulfocyanogène par les composés non saturés, M. P. MESNARD a étudié la vitesse de fixation de ce groupement sur trois carbures acétyléniques : heptyne, octyne, phénylacétylène, qui tous les trois fixent un seul $(\text{SCN})_2$ par triple liaison.

Le calcul de la constante de la vitesse de réaction d'après l'équation des réactions bimoléculaires :

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \text{Log.} \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

montre que k n'a pas une valeur constante dans le cas des acétyléniques étudiés. Ce fait a été signalé par Krassilchik dans le cas de quelques éthyléniques.

L'auteur a en outre étudié l'influence de divers groupements vis-à-vis de la fixation du sulfocyanogène. Les fonctions alcool, phénol, et amines exercent une action propre sur les solutions de $(\text{SCN})_2$ et augmentent ainsi plus ou moins considérablement la valeur des indices. Voici quelques exemples :

Indice de sulfocyanogène

Alcool butylique.....	19,1
Cyclohexanol.....	18,7
Phénol.....	383,24
<i>o.</i> crésol.....	359,06
Diphénol.....	919 à 933
Triphénol.....	2305 à 2321
Aniline.....	373,58
Benzilamine.....	499,54
Diéthylamine.....	544,28

La fonction acide exerce une action empêchante sur la fixation du rhodane sur les doubles liaisons aussi bien dans la série éthylnique (Caldwell et Piontkovski, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **56**, 2086) que dans la série acétylnique : ainsi l'acide phénylpropionique a un indice nul.

Enfin les fonctions aldéhyde et cétone ainsi que la substitution des halogènes sont sans action sur la fixation du rhodane.

Ces recherches sont poursuivies : leurs premiers résultats, indiqués ci-dessus, restreignent l'intérêt de la rhodanométrie pour la détermination de la non-saturation d'une molécule, en particulier dans le cas des huiles essentielles à cause de l'action propre des fonctions alcool et phénol sur le sulfocyanogène.

Société chimique de France (Section de Montpellier)

SÉANCE DU 9 JUILLET 1937.

Présidence de M. GODCHOT, président.

Sur la dépolarisation des raies Raman.

M. E. CANALS et M^{lle} J. GASTAUD indiquent leurs résultats sur l'état de polarisation de quelques raies Raman caractéristiques des liaisons C-C, C-O, C-H, C=O.

Ils ont pour cela examiné toute une série de composés acycliques : alcools, aldéhydes, cétones, acides et esters.

Dans tous ces corps les raies provenant de vibrations semblables sont dans le même état de polarisation : seules les fréquences et l'intensité sont légèrement variables. Donc, quelle que soit la complexité de la molécule, les vibrations principales ne sont pas modifiées dans leur nature par les substitutions.

Les raies des vibrations C-C (régions 450, 800, 950) sont toujours polarisées ou au moins partiellement polarisées.

Des deux raies du groupement CH₃ dans la région 1400 pour les acides, l'une est toujours dépolarisée, l'autre est polarisée, ce qui est conforme aux vues de J. Cabannes et de A. Rousset. Dans la région 3000 on retrouve sur les clichés les deux fréquences, l'une symétrique, l'autre dégénérée du même groupement, que les auteurs n'ont d'ailleurs pas systématiquement étudiées.

La vibration C-O donne dans les alcools une raie dans la région 1050; cette raie est toujours au moins partiellement polarisée. Il

s'agit certainement là d'un mouvement le long du trait de valence.

En ce qui concerne la raie $C=O$ (région 1650 pour les acides, 1730 pour les esters et les cétones) les clichés la présentent polarisée; *la vibration a donc la même origine quelle que soit la molécule envisagée.*

Le spectre de la paralaldéhyde a donné lieu à une observation confirmant les données chimiques et tensiométriques bien connues de ce corps : le spectre ne présente pas de raie $C=O$ mais bien la trace de la vibration $C-O$ dans le même état de polarisation que dans les alcools. Il y a là confirmation de la structure cyclique de ce corps.

Enfin un intérêt pratique se dégage de cette étude : grâce à la connaissance de l'état de polarisation des raies on peut mieux suivre une même vibration dans des régions encombrées des spectres Raman de corps homologues.

Sur le spectre Raman de quelques dérivés halogénés alicycliques.

MM. E. CANALS, M. MOUSSERON, R. GRANGER et M^{lle} J. GASTAUD ont étudié les spectres Raman de quelques dérivés chlorés et bromés du cyclopentane et du cyclohexane.

Les spectres cyclopentaniques sont, non seulement assez pauvres en raies, mais celles-ci sont toujours assez floues; au contraire les spectres des composés analogues en C_6 sont riches en raies bien délimitées.

Un autre point de différenciation : il n'a pas été possible de déterminer l'état de polarisation des raies des spectres cyclopentaniques. L'augmentation nécessaire de la durée de pose pour l'obtention des clichés de dépolarisation développait, probablement par photolyse, une fluorescence telle que la plupart des raies étaient masquées par ce spectre. Rien de pareil avec les dérivés cyclohexaniques, en prenant toutefois quelques précautions. On évitait l'effet gênant de la fluorescence en opérant sur les corps immédiatement après leur purification. Les dérivés halogénés du cyclohexane ne présentaient pas ainsi de spectre de fluorescence et les dérivés du cyclohexanol donnaient bien un spectre continu de fluorescence entre 4500 et 4900 Å, mais celui-ci était toujours très faible et complètement dépolarisé; l'appréciation de l'intensité des raies Raman n'était pas faussée.

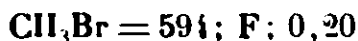
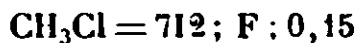
Dans nos clichés on retrouve les raies caractéristiques principales des vibrations $C-C$, $C-H$, $C-O$, $C-Cl$ et $C-Br$.

Pour les trois premières, les fréquences et les dépolarisations sont celles que l'on retrouve dans tous les spectres des composés acycliques et cycliques.

Pour les deux dernières, dans les dérivés en C_6 les fréquences et les dépolarisations sont comparables à celles des dérivés halogénés du méthane étudiés par J. Cabannes et A. Rousset (1).

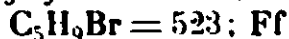
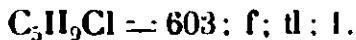
Toutefois avec nos produits il y a toujours dédoublement même avec les dérivés monohalogénés de la raie, mais dans les deux cas les raies sont partiellement polarisées :

(1) J. CABANNES et A. ROUSSET, *Ann. Phys.* (10), 1933, 19.



Avec le chloro-bromocyclohexane, on retrouve les fréquences C-C et C-Br dans le même état de polarisation et avec des fréquences voisines des précédentes.

Dans les dérivés cyclopentaniques ces vibrations se retrouvent aisément, mais avec une nette diminution de fréquence par rapport aux dérivés acycliques :



Observations sur diverses méthodes de dosage des tungstates;
par Émile CARRIÈRE et Riza BERKEM.

Cette communication fera l'objet d'un Mémoire.

Précipitation des acides diaminés par l'acide phosphotungstique.
par MM. P. CRISTOL et J. FOURCADE.

A la suite de nombreux travaux, classiques et autres, sur la précipitation des acides diaminés par l'acide phosphotungstique, et en liaison avec nos recherches sur le dosage des polypeptides sanguins, nous avons déterminé la concentration des solutions aqueuses de ces monopectides pour lesquelles débute cette précipitation lorsqu'on se place dans les conditions même de la technique de désalbumination préconisée par l'un de nous. Cette technique consiste à faire agir une solution de phosphotungstate de sodium à 10 0/0 (sel de sodium de l'acide lutéo-phosphotungstique : P_2O_5 , 18 WO_3 , Na_2O , 18 H_2O) et à libérer extemporanément l'acide phosphotungstique au moyen d'un égal volume d'acide sulfurique 0,66 N.

Nous avons ainsi étudié la précipitation de la *d* ornithine, de la *d* lysine, de la *d* arginine et de la *l* histidine, d'une part, à la température du laboratoire (+ 20° environ), d'autre part, à la température du frigidaire (+ 4° environ). Dans ces conditions, nous avons observé la précipitation initiale de ces monopectides pour les solutions présentant les taux d'azote suivants (en mg. N par litre) :

	$t = 20^\circ$	$t = 4^\circ$
<i>d</i> ornithine.....	774	126
<i>d</i> lysine.....	780	151
<i>d</i> arginine.....	627	103
<i>l</i> histidine.....	333	235

Ces taux de précipitation initiale s'éloignent notablement de ceux antérieurement signalés et obtenus dans des conditions et avec des techniques différentes.

Action de la permutoite sur quelques acides aminés en solution aqueuse; par MM. P. CRISTOL et J. FOURCADE.

Au cours de nos recherches sur le dosage des polypeptides du sang, nous avons été amenés à reprendre les expériences de

WITHEHORN (*J. Biol. Chim.*, 1923, **56**, 751-764) concernant l'action de la permutite sur certains mono-peptides. D'après cet auteur, seuls les acides diaminés sont entièrement retenus par la permutite, dans des conditions appropriées.

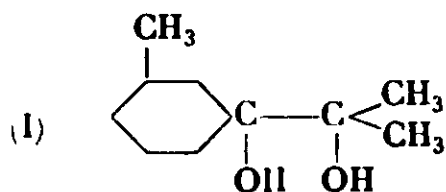
Sans insister sur le mode opératoire que nous développerons ailleurs, nous tenons à signaler dès maintenant les résultats suivants :

1° En solution aqueuse exactement neutralisée, les acides mono-amino-mono-carboxyliques (*d* valine) et les acides hétérocycliques avec chaînes latérales (*l* tryptophane) ou sans chaîne latérale (*l* hydroxyproline) ne subissent qu'une fixation partielle de l'ordre de 8,3 à 15,6 0/0 lorsqu'on fait passer sur 5 g. de permutite des quantités de mono-peptides renfermant 0,8 à 3,2 mg. d'azote;

2° Dans les mêmes conditions, la fixation des acides diamino-mono-carboxyliques (*d* ornithine, *d* lysine), de la *d* arginine et de la *l* histidine est presque complète (92,8 à 99,2 0/0).

Sur la déshydratation des méthyl-3 cyclohexylisopropylpinacones active et inactive; par M. GODCHOT et M^{lle} CAUQUIL.

Par action de CH_3MgI sur les acides méthyl-3 cyclohexanol-1 carboniques-1 actif et inactif, les pinacones active et inactive de formule (I) ont été obtenues. Par traitement à l'aide de l'acide



oxalique dilué et à chaud, ces pinacones perdent une molécule d'eau et donnent respectivement naissance à un carbure diéthylénique et à un mélange de trois cétones dont la formation est due à des transpositions moléculaires. Cette étude est poursuivie et les résultats déjà acquis permettent d'entrevoir la possibilité de connaître la nature de ces cétones, sur laquelle les auteurs se proposent de revenir prochainement.

Sur deux dérivés du méthylcyclopentane;
par MM. GODCHOT, MOUSSERON, GRANGER et VALETTE.

1-méthyl-3.4-époxy-cyclopentane.



Ce composé a été préparé par action de l'acide perbenzoïque sur le 1-méthyl-Δ³-cyclopentène isolé à l'état pur par MM. Godchot, Mousseron et Richaud (*C. R.*, 1935, **200**, 1599); cet époxyde présente les caractères suivants : $E_{b_{760}} : 113-114^\circ$; $d_{25} = 0,925$; $n_D^{25} = 1,4304$; $n_D - n_C = 20$; $\gamma_{25} = 29,9$ dynes, $\eta_{25} = 982 \times 10^{-5}$ dynes/cm².

Aldéhyde-3-méthylcyclopentanecarbonique active. — Ce corps dont la forme racémique a été signalée par Tiffeneau (*C. R.*, 1914,

159, 773) dans l'action de NO_3Ag sur l'iodhydrine du 1-méthyl- Δ_3 -cyclohexène, a été obtenu selon la technique de MM. Godchot et Mousseron (*C. R.*, 1934, **198**, 2000) par traitement à l'acide nitreux du 1-méthyl-3-amino-cyclohexanol-4-d. précédemment isolé par les mêmes auteurs (*C. R.*, 1933, **196**, 621). L'aldéhyde, souillée d'époxyde correspondant, a été transformée en semicarbazone (F. 131-132°; $[\alpha]_{546} = -6^\circ,4$; $[\alpha]_{436} = -10^\circ,6$ [alcool absolu]); le produit pur, régénéré de cette combinaison, apparaît sous forme d'un liquide incolore à odeur prononcée : $E_{b_{760}} : 147^\circ$; $d_{23} = 0,914$; $n_D^{25} = 1,4380$; $[\alpha]_{579} = -12^\circ,45$; $[\alpha]_{546} = -14^\circ,70$; $[\alpha]_{436} = -27^\circ,90$; $\frac{n_{436}}{n_{546}} = 1,89$.

*Sur l'influence réciproque des substitutions
dans le 2-chlorocyclohexanol et la 2-chlorocyclohexanone.*

MM. M. MOUSSERON et R. GRANGER rapportent quelques observations sur les modifications des propriétés respectives des radicaux Cl et OH sous l'influence de substitutions voisines dans les composés alicycliques.

1. Influence de groupements voisins sur la mobilité de l'atome de chlore. — L'action du méthylate de sodium sur le chlorocyclohexane ou le 1-méthyl-3-chlorocyclohexane, à chaud et pendant plusieurs jours, ne conduit qu'à une formation très réduite de chlorure de sodium; il en est encore de même pour le α -chlorométhylcyclohexane: seul, le 1-méthyl-1-chlorocyclohexane, présente un atome de chlore plus mobile.

Mais, si on vient à fixer un groupement hydroxyle sur le cycle, en position voisine, on observe une augmentation considérable de la mobilité de l'halogène: le chlorocyclohexanol donne lieu, en présence de méthylate de sodium et au bout de quelques heures de chauffage, à une élimination totale du chlore (Kotz et Busch, *J. prakt. chem.*, 1928, **119**, 36).

Si on crée une fonction cétone voisine, on exalte encore cette mobilité; ainsi, on observe une réaction particulièrement vive et une élimination totale et instantanée du chlore, même à froid, en mettant en présence le méthylate de sodium et la 2-chlorocyclohexanone (Favorsky et Bajowsky, *Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1920, **50**, 582).

Enfin dans le dichlorocyclohexane, les atomes de chlore se laissent facilement remplacer par des groupements méthoxyle, sous l'influence du méthylate de sodium.

II. Influence de l'atome Cl sur la fonction alcool. — Bodroux et Taboury (*Bull. Soc. Chim.* (4), 1912, p. 658-663) ont observé que l'action du brome en solution dans CCl_4 et en présence d'eau sur la cyclohexanone conduit à la tétrabromocyclohexanone et que le cyclohexanol, dans des conditions identiques, donne naissance à ce même composé, le brome intervenant tout d'abord en transformant le cyclohexanol en cyclohexanone.

Il a été possible de montrer que cette oxydation de la fonction alcool ne pouvait plus être réalisée lorsque la position voisine était occupée par un atome de chlore.

L'action du brome sur la 2-chlorocyclohexanone a été réalisée suivant la technique indiquée par ces auteurs, dans une éprouvette contenant 40 g. de brome en solution dans 50 cm³ de tétrachlorure de carbone et 200 g. d'eau, on fait arriver très lentement une solution de 7 g. de chlorocyclohexanone dans 30 cm³ de tétrachlorure après 24 heures de contact. On évapore le tétrachlorure et on purifie le résidu obtenu par cristallisation dans le benzène. On obtient ainsi, avec un excellent rendement, la monochlorotribromocyclohexanone : fines lamelles fusibles à 97-98°.

Dans les mêmes conditions opératoires, le chlorocyclohexanol demeure sensiblement inaltéré et, si on opère à température plus élevée, on n'observe qu'un dégagement extrêmement réduit d'acide bromhydrique. L'oxydation, par le brome de la fonction alcool est donc empêchée par le voisinage de l'atome de chlore.

Sur les dérivés dihalogénés des cyclanes.

Dans une précédente communication (*Soc. Chim. Montpellier*, mars 1937) MM. M. MOUSSERON et R. GRANGER ont montré que le 1.2-dibromocyclohexane, obtenu par fixation du brome sur le cyclohexène correspond à un seul isomère paraissant avoir la structure *trans*; ces recherches sur les composés dihalogénés ont été étendues en faisant connaître de nouveaux corps tout en précisant leur configuration spatiale.

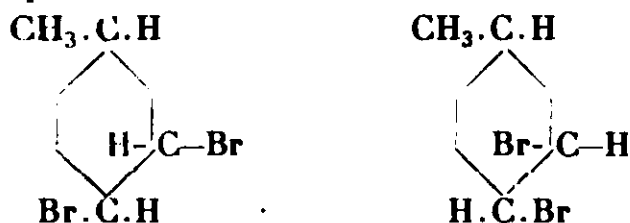
I. La fixation du chlore sur les cyclènes, réalisée en faisant barboter très lentement un courant de chlore sec dans le carbure étendu de 5 parties de tétrachlorure de carbone maintenu à 0°, permet d'obtenir les dérivés dichlorés avec un rendement voisin de 70 0/0. On a pu préparer ainsi le 1.2-dichlorocyclopentane : liquide Eb₁₅ : 55°; d_{16}^4 : 1,191; n_{16}^D = 1,4774 et le 1.2-dichlorocyclohexane : liquide Eb₁₅ : 75°; d_{20}^4 = 1,189; n_{20}^D = 1,4908; chacun d'eux, soumis à une distillation fractionnée très soignée réalisée à l'aide d'une puissante colonne ne put être scindé en deux fractions différentes, les produits de tête et de queue conduisant, après traitement à l'acétate d'argent et à la potasse, au diol *trans* ne donnant pas de combinaison acétonique. D'ailleurs, MM. Godchot et Taboury (*Bull. Soc. Chim.* (4), 1913, **13**, 536) avaient fait la même observation dans leur étude sur le 1.2-dibromocyclopentane.

II. Le 1-méthyl- Δ_3 -cyclohexène actif en solution dans le tétrachlorure de carbone soumis à l'action du brome à 0° fournit une petite quantité d'un produit : Eb₁₀ : 58°; d_{20}^4 = 1,280; $[\alpha]_D^{20}$ = + 2°,40, correspondant vraisemblablement à un mélange de méthylbromocyclohexanes riche en isomères-1 3, puis à une proportion importante d'une substance active ayant sensiblement les propriétés du 1-méthyl-3.4-dibromocyclohexane racémique de Harries et Seitz (*Ann.*, 1913, **395**, 253).

Grâce à un fractionnement très poussé, il a été possible de scinder ce produit actif et d'isoler à l'état pur deux isomères stéréochimiques surtout nettement différents par leurs propriétés optiques :

	Isomère A 105°	Isomère B 108°
Eb_{17}		
d_{20}^0	1,654	1,679
n_{20}^0	1,5305	1,5410
η_{20}^0	0,0436	0,0505
$[\alpha]_D^{20}$	-39°,95	-22°,13
$[\alpha]_D^{25}$	-34°,85	-19°,35
α 579/α 546	1,144	1,144

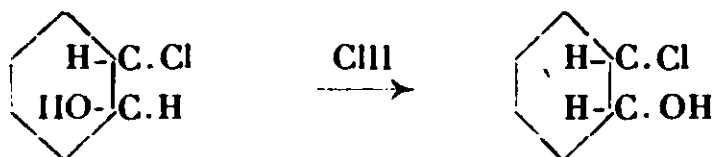
Bedos (*Thèse Sciences, Montpellier, 1925, p. 112*) ayant observé que le 1-méthyl-3.4-dibromocyclohexane de Harries et Seitz, saponifié par le carbonate de potassium, conduisait au méthylcyclohexanediol *trans*, on peut admettre que les deux isomères actifs précédents répondent aux formules suivantes :



III. Le 2-chlorocyclopentanol et le 2-chlorocyclohexanol, obtenus par la méthode de Detœuf à la chlorurée, le 2-bromocyclohexanol, préparé aisément par un procédé à la bromurée, fournissent par action du pentachlorure ou du pentabromure de phosphore, des dérivés dihalogénés en tous points identiques aux composé résultant de la fixation des halogènes sur les cyclènes correspondants.

L'action du pentachlorure sur le 2-bromocyclohexanol, ou du pentabromure sur le 2-chlorocyclohexanol permet d'isoler le 1-chloro-2-bromo-cyclohexane : liquide $Eb_{17} : 94^\circ$; $d_{20}^0 = 1,514$; $n_{20}^0 = 1,5481$.

IV. Le chauffage prolongé du 2-chlorocyclohexanol en présence d'acide chlorhydrique ne donne pas naissance aux dérivés dichlorés, mais provoque vraisemblablement une inversion partielle du composé *trans* initial en son isomère *cis* :



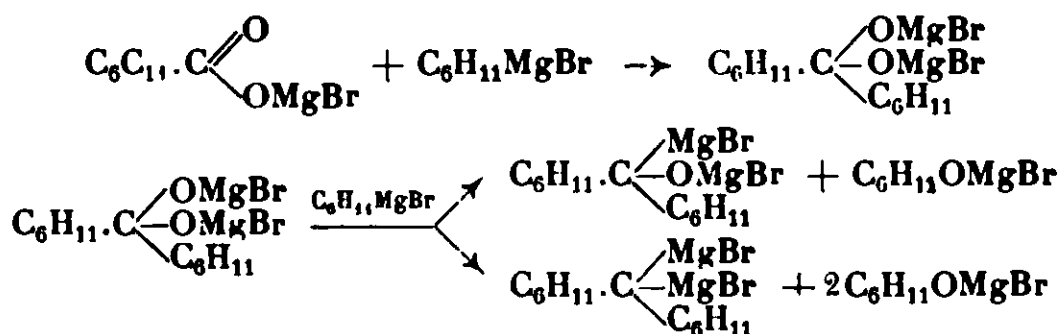
Ce dernier, qui n'a pu être totalement privé de la chlorhydrine *trans*, fournit, après saponification par l'acétate d'argent et la potasse, le cyclohexanediol *cis*, identifié lui-même par formation de complexe acétonique.

Sur la carbonatation des organomagnésiens.

MM. M. MOUSSERON et R. GRANGER, désirant obtenir une série d'acides cyclanecarboniques par condensation des halogéno-organomagnésiens selon la technique de Grignard, ont été amenés à étudier des réactions secondaires donnant naissance à des produits neutres dont l'existence avait été signalée par Bouveault (*Bull. Soc. Chim.* (3), 1903, 29, 1051) et par Gutt (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1907, 40, 2061).

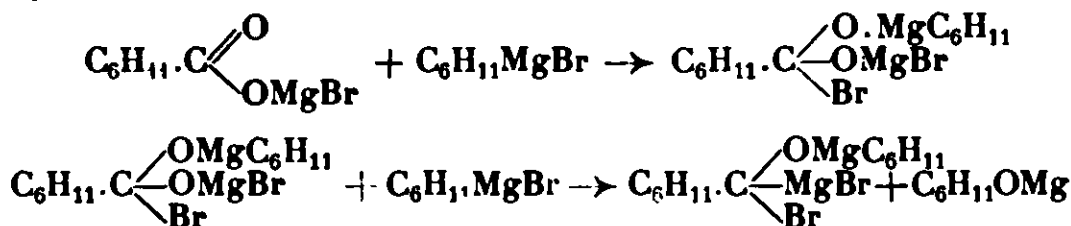
Afin d'en faciliter l'étude, ces réactions ont été rendues prépondérantes en opérant dans des conditions particulières. Ainsi, par exemple, un tiers de la solution étherée de chlorure de cyclohexyle-magnésium, saturée par l'anhydride carbonique, est additionnée aux deux tiers restant de la liqueur magnésienne non carbonatée. On observe ainsi, d'une part, la formation d'acide cyclohexanecarbonique avec un rendement très réduit et, d'autre part, la production d'une quantité importante de produits neutres constitués par du cyclohexène, du cyclohexanol, du cyclohexylcarbinol, du dicyclohexylméthane, du dicyclohexylcarbinol et du dicyclohexyle.

Les opérations étant effectuées dans une atmosphère d'azote, le cyclohexanol provient, non de l'oxydation par l'air, mais de produits de désoxydation :

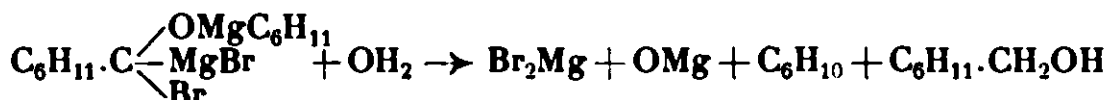


dont la décomposition par l'eau conduit respectivement au dicyclohexylcarbinol, au dicyclohexylméthane et au cyclohexanol.

En adoptant les idées de Vanine pour l'action des aldéhydes sur les magnésiens (*Journ. Soc. chim. phys. R.*, 1915, **47**, 1194), on peut fixer différemment le magnésien sur la double liaison carbonylée :



et obtenir, après décomposition par l'eau, du cyclohexanol, du cyclohexane et du cyclohexylcarbinol :



Ces réactions ont été observées également au cours de la préparation de divers autres acides alicycliques, d'acides acycliques ou aromatiques.

Ce mécanisme de désoxydation a pu aussi être mis en évidence par ces mêmes auteurs dans l'action des organomagnésiens alicycliques, soit sur les chlorures d'acide ou les esters, soit sur certains composés aldéhydiques ou cétoniques (*C. R.*, 1937, **204**, 986), composés possédant tous le groupement carbonyle.

MEMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 1. — Note préliminaire sur un nouveau radical libre et coloré, dérivé du cyanogène; par **Enrique V. ZAPPI** et **Rafael LABRIOLA**.

(16.7.1937.)

En poursuivant nos investigations sur la constitution des halogénures du cyanogène (1) nous fûmes conduits à tenter la répétition des anciennes expériences de Cloez (2) sur la « cyanétholine » mais en employant l'iodure de cyanogène au lieu du chlorure ou du bromure. Les essais nous ont mis en face d'un phénomène qui semble avoir passé inaperçu parce qu'il n'est pas mentionné dans la bibliographie consultée.

Lorsque, dans un tube privé d'air par un courant d'azote, on mélange une solution d'alcoolate de sodium avec une autre d'iodure de cyanogène dans l'éther, on observe que le liquide incolore d'abord, commence à se colorer et prend après quelques secondes une couleur jaune foncé.

En laissant pénétrer alors quelque peu d'air, ou quelques bulles d'oxygène, le liquide redevient incolore tandis qu'il se forme un précipité blanc.

Mais aussitôt que l'oxygène a été consommé la coloration réapparaît et on peut reproduire la coloration-décoloration maintes fois jusqu'à ce que tout l'iodure de cyanogène ait réagi.

Ce phénomène, tout à fait comparable à celui que produisent les solutions contenant du triphénylméthyle ou d'autres radicaux analogues, doit être, pensons-nous, produit par la libération d'un radical de valence anormale.

De même que la décoloration du triphénylméthyle, sous l'action de l'oxygène est accompagnée de la formation d'un peroxyde insoluble, dans notre cas il se précipite aussi un corps blanc, formé par un mélange de plusieurs sels.

Par ordre d'importance, ce sont : iodure, cyanure et carbonate de sodium : sels d'ammonium.

On ne retrouve pas d'iodates ou d'oxycyanates.

Parmi les composés organiques, nous avons identifié l'acétaldéhyde, l'urée, l'iodoforme et la cyanamide.

Si le liquide est abandonné pendant quelques heures, à l'abri de l'air, il finit par se décolorer presque complètement en formant un précipité blanc-jaunâtre, dont la composition est la même que celle du précipité blanc, tout en contenant une quantité plus grande d'iodoforme.

(1) ZAPPI, *Bull. Soc. Chim. France*, 1931, 49, 397; 1930, 47, 453 et 537.

(2) CLOEZ, *Lieb. Ann.*, 1837, 102, 355.

On peut reproduire les expériences en employant les quantités suivantes de réactifs :

Iodure de cyanogène (0,01 mol.) 1,5 g. ; éther 15 cm³.
Sodium métallique (0,02 mol.) 0,46 g. ; alcool 96° 10 cm³.

Les tentatives pour fixer le radical n'ont donné jusqu'ici aucun résultat positif, et en conséquence pour arriver à une explication, il faut analyser les conditions de la réaction.

Le sodium, le potassium, le zinc ou le mercure à l'état métallique et dans l'éther absolu ne donnent pas naissance à la réaction observée.

Avec le mercure, on vérifie la formation d'iodure et de cyanure de mercure.

La présence des alcools est indispensable : il faut des alcools primaires ou secondaires oxydables, parce que la réaction ne se produit pas avec les alcools méthylique, benzylique ou les alcools tertiaires, ni avec le phénol.

Elle ne dépend pas exclusivement de la fonction nitrile, puisque le benzonitrile ou l'acétonitrile, ne produisent aucun phénomène semblable.

La réaction n'est pas due à l'action de l'iode positif, capable de donner quelque composé coloré et instable, parce que en versant sur une solution alcoolique d'éthylate de sodium renfermant INa, une solution d'acide hypochloreux, il n'y a pas reproduction du phénomène observé.

En outre, il n'est pas déterminé par d'autres composés à iode positif, tels que les solutions d'iode, de chlorure d'iode ou d'iodoxy-cyanogène.

Vu que ni le chlorure, ni le bromure de cyanogène ne produisent le phénomène étudié, il faut attribuer exclusivement son apparition à l'iodure de cyanogène.

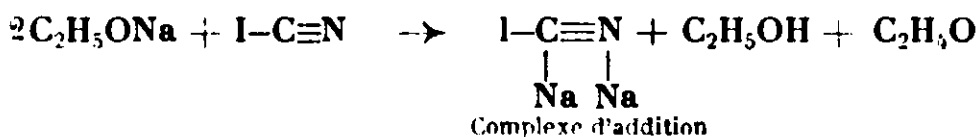
Selon nos investigations antérieures (1), celui-ci possède la structure nitrilique (I) tandis que le chlorure ou le bromure ont une constitution iso-nitrilique (II) :



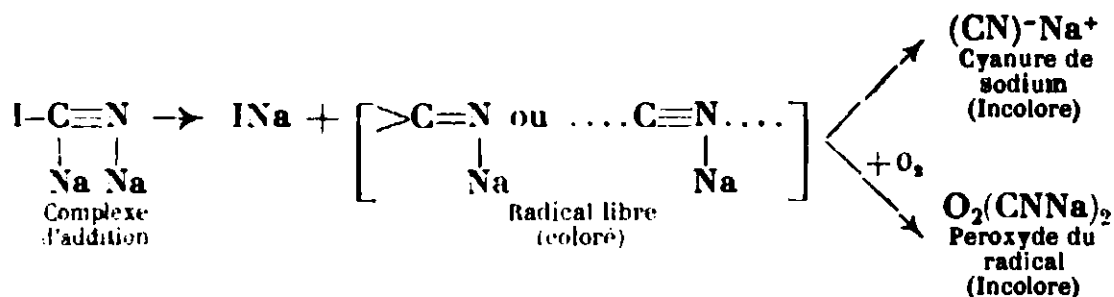
Pour ne pas embrouiller l'explication par des considérations basées sur les formules électroniques des halogénures du cyanogène, nous édifierons nos interprétations sur les structures classiques déjà citées.

Considérant que, outre la production des corps identifiés, la réaction colorée exige, pour se produire complètement, deux atomes de sodium pour chaque molécule d'iodure de cyanogène, nous expliquons la genèse du radical par la série suivante de transformations.

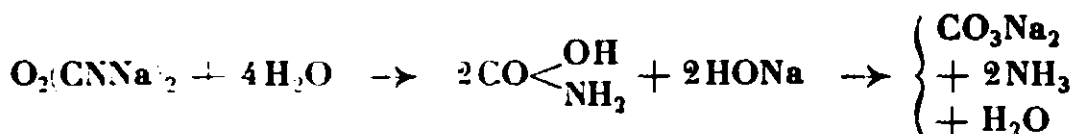
1° L'alcoolate de sodium cède son métal pour former un complexe d'addition avec l'iodure de cyanogène, tandis que les éthoxyles se dismutent en donnant de l'alcool et de l'aldéhyde :



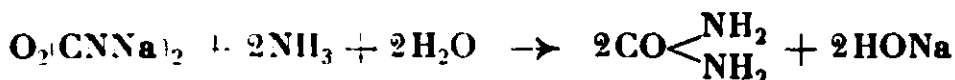
2° Le complexe se dédouble en iodure de sodium et en radical coloré, lequel, en quelques heures, se transpose dans le cyanure de sodium, en se décolorant :



3° Le radical se décolore aussi par l'arrivée d'oxygène, en formant un peroxyde instable, qui s'hydrolyse très vite pour donner du carbonate de sodium et de l'ammoniaque :



4° Une autre partie de peroxyde du radical se combine avec l'ammoniac pour former l'urée :



Nous jugeons prématuré une discussion plus approfondie des raisonnements qui nous ont conduit à donner cette interprétation.

Le nouveau radical, étant donné la simplicité de sa composition chimique, soit avec le carbone bivalent, ou avec le carbone trivalent et l'azote tétravalent, constitue un cas sans pareil dans la chimie de ses substances.

Nous poursuivons les recherches, en vue de fixer le radical dans quelque forme stable qui permette de l'étudier avec sûreté.

(Facultad de Química y Farmacia. La Plata, Argentine.)

N° 2. — Sur les alcaloïdes de Ammodendron Conollyi. Constitution de l'ammodendrine; par A. ORÉKHOFF et N. PROSKOURNINA.

(17.8.1937.)

L'ammodendrine $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$, extraite d'Ammodendron Conollyi, donne par hydrogénation la dihydro-ammodendrine $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$. Cette dernière est hydrolysée avec formation d'acide acétique et de α - β -dipipéridyle. L'hydrolyse de la N-méthyldihydroammodendrine donne un N-méthyl α β -dipipéridyle, identique avec celui qu'on obtient par hydrogénation de la N-méthyl-anabasine racémique. Ces faits établissent la constitution de la dihydro-ammodendrine.

L'*Ammodendron Conollyi* Bge, appartenant à la famille des *Légumineuses*, est un petit arbre qui se rencontre assez abondamment dans les régions désertiques de l'Asie Centrale. L'étude de cette plante (1) a montré que ses feuilles contiennent une quantité considérable d'alcaloïdes, tandis que les parties ligneuses en sont presque dépourvues. Le mélange d'alcaloïdes a pu être séparé en deux fractions, dont la première est identique avec la *pachycarpine* (*d*-spartéine), isolée antérieurement par nous de diverses plantes de la famille des *Légumineuses* (2). La deuxième fraction est constituée par un nouvel alcaloïde cristallisé — l'*ammodendrine* $C_{12}H_{20}N_2O$. Il est à signaler que la quantité des deux alcaloïdes est soumise à de fortes variations, suivant le moment de la récolte. C'est ainsi, par exemple, qu'un échantillon, récolté en juillet 1933, a donné un mélange de bases, dans lequel le rapport de la *pachycarpine* à l'*ammodendrine* était d'environ 5 : 1, tandis qu'un lot, récolté en août-septembre 1935, a donné pour le même rapport le chiffre de 1 : 1,5. Nous reviendrons plus loin sur l'importance de ce fait.

L'*ammodendrine* est une base secondaire, mono-acide, dépourvue d'activité optique. Le deuxième atome d'azote, ainsi que l'oxygène, se trouvent sous une forme chimiquement inerte, ce qui rend probable la présence d'un groupement $=N-CO-$. En effet, sous l'action des alcalis, l'*ammodendrine* se dédouble à la place de la liaison entre l'atome d'azote et le groupe CO, avec mise en liberté d'*acide acétique* et formation d'une base dépourvue d'oxygène $C_{10}H_{18}N_2$. L'*ammodendrine* est, par conséquent, un dérivé acétylé de la base bisecendaire $C_{10}H_{18}N_2$, et est constituée d'après le schéma :



Il mérite d'être signalé que de tels dérivés N-acétylés de bases secondaires ne se rencontrent que très rarement dans la nature. En effet, à l'exception de la colchicine acyclique, nous ne connaissons aucun alcaloïde, qui contienne un tel groupement.

La base $C_{10}H_{18}N_2$, obtenue par dédoublement de l'*ammodendrine*, se présente sous forme d'une masse résineuse que nous n'avons pas encore réussi à purifier ou à caractériser à l'aide de sels ou de dérivés appropriés.

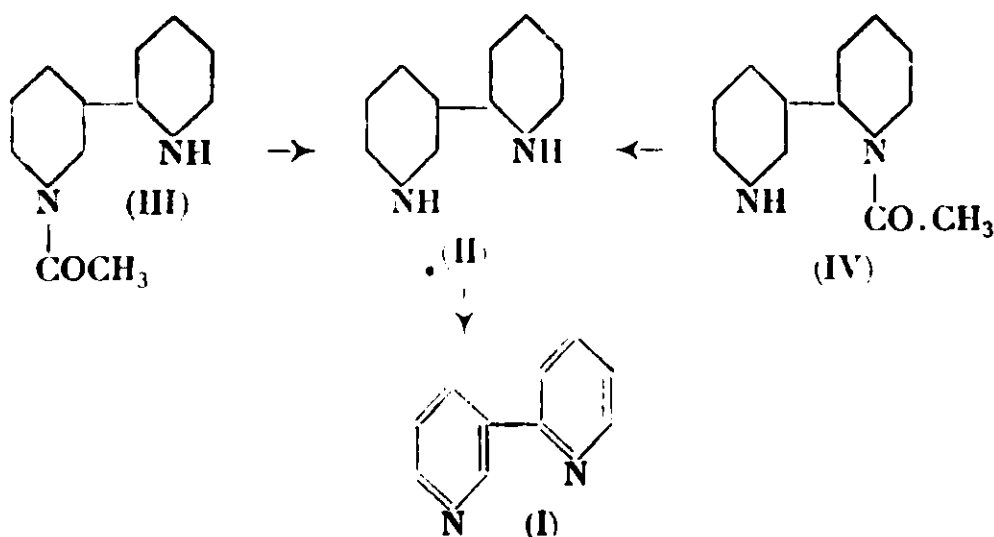
Par contre, l'étude de l'hydrolyse de l'*ammodendrine hydrogénée* nous a donné des résultats beaucoup plus nets. L'*ammodendrine* est, en effet, un corps de caractère nettement non-saturé; soumise à l'hydrogénation catalytique, elle fixe deux atomes d'hydrogène pour donner la dihydro-*ammodendrine* $C_{10}H_{22}N_2O$. Cette dernière se dédouble par chauffage avec les alcalis, en *acide acétique* et une base cristallisée (F. 65-67°) ayant la composition $C_{10}H_{20}N_2$. Pour établir la nature du système cyclique de cette dernière, nous l'avons soumise à la déshydrogénation par chauffage avec l'acétate d'argent (procédé de Tafel) et nous avons constaté le départ de 6 mol. d'hydrogène et formation d'une base liquide $C_{10}H_8N_2$ ayant la com-

(1) A. ORÉKHOFF et N. PROSKOURNINA, *Ber. dtsch. Ges.*, 1935, 68, 1807.

(2) *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1933, 66, 621-625.

position d'un dipyridyle. La comparaison des propriétés des sels de cette base avec les sels des différents dipyridyles synthétiques connus, nous a aussitôt montré l'identité de notre produit avec l' α,β -dipyridyle (3) (formule I). Il s'ensuit que la base $C_{10}H_{20}N_2$, obtenue par hydrolyse de la dihydro-ammodendrine, n'est autre chose que l' α,β -dipipéridyle (formule III) obtenu déjà par synthèse (4). En comparant les P. F. des sels et des dérivés de notre base $C_{10}H_{20}N_2$ avec les données bibliographiques indiquées pour l' α,β -dipipéridyle, on constate en effet leur concordance parfaite. C'est ainsi, par exemple, que le dérivé dinitrosé de notre base fond à $85-86^\circ$, tandis qu'on indique pour le dinitroso- α,β -dipipéridyle également F. $85-86^\circ$.

La dihydro-ammodendrine, qui est un dérivé N-acétylé de la base $C_{10}H_{20}N_2$ ne peut, par conséquent, posséder que l'une des formules III ou IV.

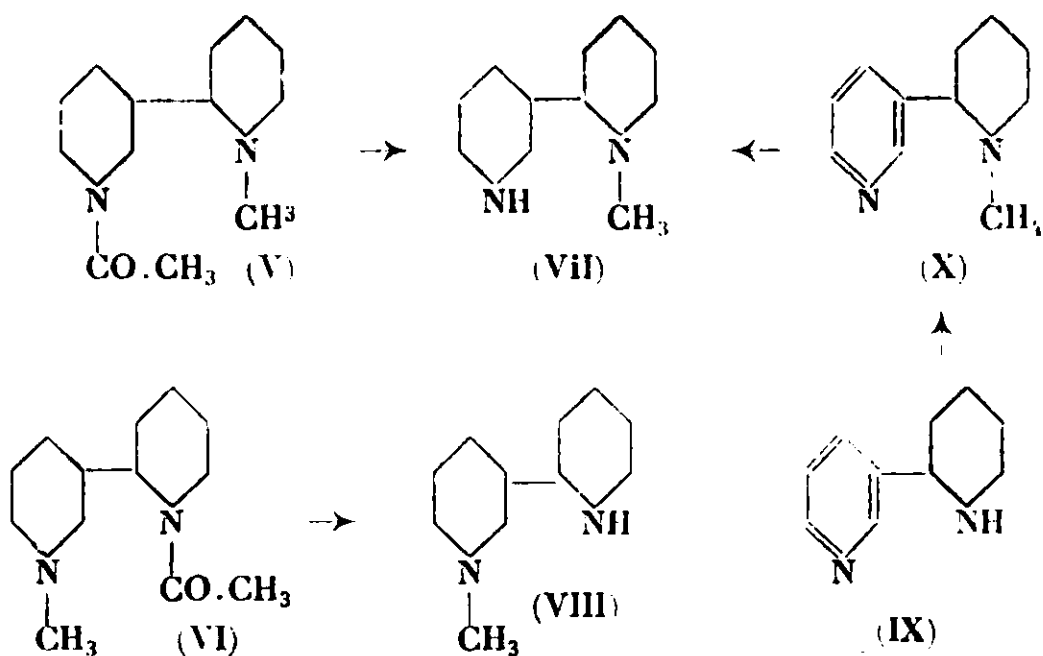


Pour fixer la position du groupement CO-CH₃ dans la molécule de la dihydro-ammodendrine, et, par suite, aussi dans celle de l'ammodendrine elle-même, nous avons adopté la voie suivante :

L'ammodendrine fut tout d'abord méthylée, puis hydrogénée. La N-méthyl-dihydro-ammodendrine ainsi obtenue et dont la constitution peut correspondre soit au schéma V, soit au schéma VI, fut soumise à l'hydrolyse, ce qui nous a donné une base $C_{11}H_{22}N_2$. Suivant la position qu'occupe dans sa molécule le groupe méthyle, ce corps peut posséder l'une des constitutions exprimées par les schémas VII et VIII. Pour pouvoir comparer ce N-méthyl-dipipéridyle à un corps dans lequel la position du groupe méthyle est connue, nous sommes partis de l'anabasine racémique (IX). Cette dernière fut tout d'abord méthylée (X), puis soumise à l'hydrogénation. La transformation du noyau pyridique et noyau pipéridique doit naturellement conduire à un N-méthyl- α,β -dipipéridyle ayant la constitution VII, étant donné que la position du groupe méthyle est déterminée par la constitution de la base dont nous sommes partis.

(3) ORÉKHOFF et MENSCHIKOFF, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1932, 65, 232.

(4) BLAU, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1891, 24, 327.



Les deux N-méthyl-dipipéryles, obtenus soit à partir de l'*anabesine*, soit à partir de l'*ammodendrine*, furent caractérisés par la préparation de quelques sels cristallisés.

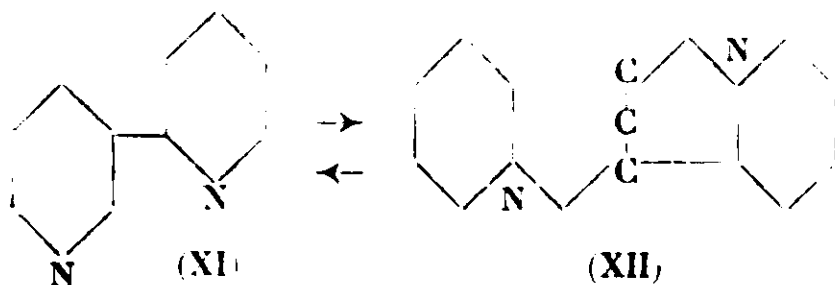
En comparant entre elles les propriétés de ces sels, nous avons pu constater leur identité complète. Il s'ensuit, que la base obtenue par hydrolyse de la *N-méthyl-dihydro-ammodendrine* doit posséder la constitution VII. La N-méthyl-dihydroammodendrine possède, par conséquent, la constitution V et la *dihydro-ammodendrine* la constitution III.

En ce qui concerne l'*ammodendrine* elle-même, sa constitution n'est pas encore complètement élucidée, car il s'agit d'établir la position occupée par la double liaison qui se trouve dans sa molécule.

Toutefois, nous connaissons maintenant les lignes essentielles de sa constitution et le type auquel elle appartient.

Cette constitution présente, à divers points de vue, un intérêt considérable. Premièrement, comme nous l'avons déjà signalé, l'*ammodendrine* est un dérivé N-acétylé d'une base secondaire, cas qui ne se rencontre que très rarement dans la nature. Deuxièmement, la constitution de l'*ammodendrine* présente la plus proche parenté avec celle de l'*anabesine* (IX); on peut en effet, considérer l'*ammodendrine* comme un dérivé N-acétylé d'une tétrahydro-anabesine. Jusqu'à présent on ne connaissait pas de bases de ce type parmi les alcaloïdes extraits des plantes de la famille des Légumineuses.

Un autre fait intéressant, mis à jour par l'étude de l'*Ammodendron* Conollyi, est la *présence simultanée* de *pachycarpine* (*d*-spartéine) et d'*ammodendrine*, ayant un squelette carbonné tout à fait différent. Le fait que la quantité relative des deux alcaloïdes varie fortement durant la période de végétation, nous fait envisager la possibilité d'une transformation de l'*ammodendrine* en *pachycarpine* ou inversement :



En d'autres termes, le type *anabasique* (XI) et le type *spartéinique* (XII) seraient liés par la possibilité d'une transformation mutuelle. La présence simultanée d'anabasine et d'alcaloïdes du type spartéinique (aphylline et aphyllidine) dans *Anabasis aphylla*, vient confirmer cette idée.

Il est, toutefois, très difficile de se faire, à l'heure actuelle, une idée précise sur le mécanisme d'une telle transformation et il reste réservé aux travaux futurs d'en démontrer la possibilité.

Finalement, il est à signaler que nous connaissons actuellement des représentants du type *anabasine* parmi les alcaloïdes retirés de plantes, appartenant à *trois familles différentes*, à savoir les *Chenopodiacées* (*Anabasis aphylla*), les *Solanacées* (Tabac) et les *Légumineuses* (*Ammodendron*).

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

L'extraction des alcaloïdes, ainsi que la séparation de la pachycarpine et de l'ammodendrine a été effectuée exactement d'après le procédé décrit dans notre mémoire précédent (5).

Hydrolyse de l'ammodendrine.

2,5 g. d'ammodendrine sont chauffés pendant 4 heures au B.-M. avec une solution de 2,5 g. de potasse dans 10 cm³ d'alcool méthylique. Le dissolvant est ensuite distillé dans le vide, le résidu additionné de 5 cm³ d'eau et épuisé à l'éther. L'extrait étheré laisse, après l'élimination du dissolvant, 0,6 g. d'une huile jaune et résineuse. Toutes les tentatives pour obtenir des sels ou des dérivés cristallisés de cette base sont restées sans résultats.

La solution alcaline, épuisée à l'éther est diluée d'eau est acidulée par l'acide phosphorique et distillée à feu nu. Le distillat acide est exactement neutralisé par *n*/10 HONa, concentré à un petit volume et additionné d'une solution de nitrate d'argent. Le précipité de sel d'argent est essoré, lavé à l'eau et recristallisé dans l'eau chaude.

0,1795 de subst. — 0,1150 g. Ag. — Calculé pour C₁₂H₁₉O, Ag: 64,64 0/0 Ag
— Trouvé : 64,56 0/0 Ag.

Hydrogénation catalytique de l'ammodendrine.

20 g. d'ammodendrine sont dissous dans 35 cm³ d'acide chlorhydrique à 100/0 additionnés du catalyseur de Adams, préparé à partir

de 1,5 g. de PtCl_2H_2 et agités dans une atmosphère d'hydrogène. L'hydrogénation se fait assez lentement; dans l'espace de 16 heures il se fixe 2050 cm^3 d'hydrogène (calculé pour 1 molécule-1980 cm^3 .) Le catalyseur est éliminé par filtration, la solution saturée de carbonate de potassium et épuisée à l'éther. L'extrait étheré est séché sur du carbonate de potassium anhydre et distillé au B.-M. Il reste 19,2 g. d'une huile jaune-claire, distillant à 170-185° sous 7 mm. sous forme d'un liquide incolore.

Les sels de la dihydro-ammodendrine avec les acides minéraux se présentent sous forme de masses résineuses ne cristallisant pas après un séjour prolongé dans le dessiccateur.

Méthylation de la dihydro-ammodendrine.

5 g. de dihydro-ammodendrine sont dissous dans 25 cm^3 d'alcool méthylique, additionnés de 5 cm^3 d'iodure de méthyle et chauffés 1 heure à reflux. L'alcool est ensuite distillé, le résidu additionné d'un peu d'eau, alcalinisé par le carbonate de potassium et épuisé à l'éther. L'extrait étheré abandonne, après distillation du dissolvant, 3,1 g. de N-méthyle-dihydro ammodendrine, sous forme d'une huile jaune-claire et épaisse.

La solution alcaline, épuisée à l'éther, est agitée à plusieurs reprises avec du chloroforme. L'extrait chloroformique laisse, après distillation, 4,2 g. de iodométhylate de la N-méthyl-dihydro-ammodendrine, sous forme d'une masse cristalline jaune. Cette dernière est lavée à l'acétone; le produit presque incolore, ainsi obtenu est soumis à plusieurs cristallisations dans l'alcool. L'iodométhylate cristallise avec 1,5 molécule d'eau et fond, à l'état hydraté, vers 120-130°. Après dessiccation à 105°, le P. F. du sel anhydre s'élève à 177-180°.

0,2026 g. de subst. ont perdu (à 105°) 0,0141 g. en poids. — Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{I} + 1 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$: 7,03 0/0 H_2O . — Trouvé : 6,96 0/0.

0,2910 g. de subst. desséchée à 105°. — 8,15 cm^3 $n/10 \text{NO}_3\text{Ag}$. — Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{I}$: 34,7 0/0 I. — Trouvé : 35,55 0/0 I.

Hydrolyse de la dihydro-ammodendrine.

2 g. de dihydro-ammodendrine sont chauffés pendant 5 heures à reflux avec une solution de 2,5 g. de potasse dans 10 cm^3 d'alcool méthylique. L'alcool est éliminé par distillation dans le vide, le résidu dilué d'un peu d'eau et épuisé à l'éther. L'extrait étheré donne, après dessiccation sur le carbonate de potassium et distillation au B.-M., 1,3 g. d'un résidu cristallisé et incolore. Après une cristallisation dans l'éther humide F. 93-95°.

2,663 et 2,502 mg. de subst. — 0,351 cm^3 N (14°, 759 mm.) et 0,326 cm^3 N (15°, 755 mm.).

0,1395 g. subst. — 14,8 cm^3 $n/10 \text{ClH}$ (rouge méthyle). — Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$: 15,05 0/0 N. — Calculé : 15,27 15,15 0/0 N. — Equivalent calculé : 186. — Trouvé : 188,5.

Chlorhydrate. — En additionnant une solution alcoolique de la

base d'une solution alcoolique de ClH , il se forme aussitôt un précipité de dichlorhydrate. Ce dernier est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, presque insoluble dans l'acétone. Il cristallise dans l'alcool dilué en fines aiguilles, qui ne fondent pas encore à 300° .

0,1028 et 0,1003 g. de subst. — 0,1833 et 0,1832 g. CO_2 ; 0,0839 et 0,0798 g. H_2O . — 3,706 et 3,246 mg. subst. — 0,360 cm^3 N (21° , 752 mm.) et 0,316 cm^3 N (22° , 752 mm.); 0,1407 g. subst. — 11,6 cm^3 $n/10 \text{NO}_3\text{Ag}$. — Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot 2\text{ClH}$: 49,79 0/0 C; 8,30 0/0 H; 11,62 0/0 N; 29,47 0/0 Cl. — Trouvé : 49,91 et 49,87 0/0 C; 9,13 et 8,91 0/0 H; 10,95 et 10,91 0/0 N; 29,24 0/0 Cl.

Dibromhydrate. — Ce sel se dépose sous forme d'un précipité cristallin, en additionnant une solution alcoolique de la base, d'une solution alcoolique de BrH . Il est peu soluble dans l'alcool et l'acétone, très soluble dans l'eau et ne fond pas encore à 300° .

Picrate. — En mélangeant des solutions alcooliques de base et d'acide picrique, il se dépose une masse épaisse et résineuse, qui se solidifie par trituration. Après deux cristallisations dans l'eau chaude, le picrate forme une poudre micro-cristalline F. $225-226^\circ$.

Dérivé dinitrosé. — 1 g. de base est dissous dans l'acide sulfurique à 10 0/0 et additionné de nitrite de sodium jusqu'à bleuissement du papier iodoamidonné, en refroidissant tout le temps dans la glace. Après 4 heures de repos à froid, le dérivé nitrosé se dépose sous forme de gouttes huileuses qu'on reprend par l'éther. Le résidu, obtenu par élimination de l'éther, cristallise rapidement. Recristallisé dans l'éther chaud, il se présente sous forme de fines aiguilles réunies en étoiles F. $86-87^\circ$.

Déshydrogénation de la base obtenue par hydrolyse de la dihydro-ammodendrine.

2,4 g. de base sont mis en solution dans 15 cm^3 d'eau et 2 cm^3 d'acide acétique, additionnés de 29 g. d'acétate d'argent et chauffés en tube scellé 8 heures à 180° . Après l'ouverture du tube, on filtre le précipité, on le lave à l'eau, on concentre l'eau-mère à un petit volume, on l'alcalinise et on épuise à l'éther. L'extrait étheré donne 1,6 g. d'un résidu huileux rougeâtre. Ce dernier est additionné d'acide chlorhydrique à 10 0/0 jusqu'à réaction à peine acide au tournesol et de nouveau extrait à l'éther. L'extrait étheré donne, après séchage sur le carbonate de potassium et distillation, 0,8 g. d'une huile rougeâtre qui a été transformée en picrate et en iodométhylate.

Le *picrate* s'obtient facilement en mélangeant des solutions alcooliques de base et d'acide picrique, sous forme de longues aiguilles jaunes. Recristallisé dans l'alcool chaud, il fond à $151-152^\circ$. Un mélange de ce sel avec le mono-picrate du $\alpha.\beta$ -dipyridyle fond également à $151-152^\circ$. En faisant cristalliser ce sel dans une solution alcoolique d'acide picrique, il se transforme en dipicrate, fusible à $164-165^\circ$.

L'*iodométhylate* s'obtient en chauffant à reflux une solution

alcoolique de la base avec de l'iodure de méthyle pendant 4 heures. En concentrant la solution à un petit volume, l'iodométhylate cristallise en fines aiguilles groupées en étoiles. F. 164-165°. Un mélange avec le mono-iodométhylate du α,β -dipyridyle n'accuse pas d'abaissement du P. F.

*Hydrogénation et hydrolyse simultanées de l'ammodendrine
par le sodium et l'alcool amylique.*

10 g. d'ammodendrine sont dissous dans 300 cm³ d'alcool amylique. La solution est chauffée à l'ébullition et peu à peu additionnée de 10 g. de sodium métallique, découpé en petit morceaux. Quand tout le métal est dissous, on laisse refroidir et on agit avec de l'acide chlorhydrique à 10 0/0. La solution acide est décantée, lavée à l'éther, saturée de carbonate de sodium et épuisée à l'éther. L'extract éthéré, séché sur le carbonate de sodium, laisse, après distillation du dissolvant, une masse cristalline imprégnée d'huile. Les cristaux sont essorés et lavés avec un peu d'éther froid. On obtient ainsi 4 2 g. de cristaux, à côté de 2,7 g. d'huile. Le produit cristallisé distille à 125-130° sous 7 mm. sous forme d'une huile incolore qui se prend aussitôt en une masse cristalline. F. 65-67°. Le *picrate* de cette base, préparé en solution alcoolique et recristallisé dans l'eau chaude, fond à 224-225° et ne donne pas de dépression du P. F. avec le *picrate* du α,β -dipipéridyle, obtenu par hydrolyse de la dihydro-ammodendrine. En laissant les cristaux de α,β -dipipéridyle, fusibles à 65-67°, au contact de l'air humide, on les voit se recouvrir d'une couche de fines aiguilles; finalement toute la masse se transforme en un amas de cristaux en forme d'aiguilles, fusibles à 92-94° et ne donnant pas de dépression du P. F. avec l'hydrate de l' α,β -dipipéridyle, décrit ci-dessus. Traités par une solution alcoolique à l'acide picrique, ces cristaux donnent un *picrate* F. 224-226°.

La partie liquide du produit de la réaction (2,7 g.) est mise en solution dans la quantité calculée d'acide chlorhydrique à 10 0/0, additionnée du catalyseur de Adams et soumise à l'hydrogénation. On obtient, après le traitement usuel, un produit cristallisé, qui distille dans le vide à 125-130° (7 mm.) et se prend aussitôt en une masse cristallisée, fusible à 65-67°. Un mélange avec le α,β -dipipéridyle ne donne pas d'abaissement du P. F. Le *picrate* fond également à 224-226°.

*Hydrogénation et hydrolyse simultanée
de la N-méthyl-ammodendrine.*

5,5 g. de méthyl-ammodendrine (F. 65-66°) sont dissous dans 150 cm³ d'alcool amylique, chauffés à l'ébullition et additionnés de 6 g. de sodium, ajouté peu à peu, par petits fragments. Après la dissolution complète du métal, la solution refroidie est additionnée d'acide chlorhydrique à 10 0/0. La solution acide est décantée, saturée de carbonate de potassium et épuisée à l'éther. L'extract

éthéré, séché sur du carbonate de potassium anhydre, donne, après distillation du dissolvant, 4,3 g. d'une huile jaune, qui décolore le permanganate en solution sulfurique diluée et qui est soumise à une hydrogénation catalytique supplémentaire. L'huile est dissoute dans l'acide chlorhydrique à 10 0/0, additionnée du catalyseur de Adams, préparé à partir de 0,1 g. de PtCl_6H_2 et agitée dans une atmosphère d'hydrogène.

La fixation d'hydrogène s'arrête après l'absorption de 205 cm^3 de gaz. La solution est filtrée et évaporée à sec à la température ordinaire dans un dessiccateur. Le chlorhydrate reste sous forme d'une masse résineuse, qu'on chauffe à reflux avec 10 cm^3 d'acétone anhydre, qui n'en dissout qu'une partie. L'acétone est décantée et le résidu traité de nouveau par 10 cm^3 d'acétone bouillante. Ce traitement est répété quatre fois. Le résidu insoluble, additionné d'un mélange d'acétone et d'alcool absolu (1 : 5), se transforme en une poudre microcristalline, qu'on essore et qu'on lave à l'acétone. On obtient ainsi 0,5 g. d'une poudre cristalline incolore. Recristallisé dans l'alcool absolu, le chlorhydrate fond à 264-266°.

Le *picrate* s'obtient en additionnant une solution aqueuse de chlorhydrate d'une solution aqueuse d'acide picrique. Il se dépose sous forme d'une poudre microcristalline jaune. Recristallisé dans l'eau chaude, ce sel fond à 232-234°.

Le *picrolonate* s'obtient en additionnant le chlorhydrate d'une solution alcoolique d'acide picrolonique et se présente sous forme de petits cristaux jaunes, fusibles à 246-247° en se décomposant.

Le *bromhydrate* et l'*iodhydrate* forment des poudres microcristallines, ne fondant pas jusqu'à 300°.

Hydrogénation de la N-méthyl-anabesine racémique.

0,5 g. de N-méthyl-anabesine racémique sont dissous dans 12 cm^3 d'alcool amylique et additionnés à chaud de 1 g. de sodium découpé en petit morceaux. Quand tout le métal est dissous, la solution est additionnée d'acide chlorhydrique à 10 0/0, la solution acide décantée, saturée de carbonate de potassium et épuisée à l'éther. Après l'élimination du dissolvant, on obtient 0,43 g. d'une huile jaune, qu'on soumet à une hydrogénation supplémentaire. L'huile est mise en solution dans l'acide chlorhydrique à 5 0/0, additionnée du catalyseur de Adams (0,1 g. de PtCl_6H_2) et agitée dans une atmosphère d'hydrogène. La réaction s'arrête après fixation de 28 cm^3 d'hydrogène. La solution est filtrée et évaporée à sec à la température ordinaire. Le chlorhydrate résineux est purifié en le dissolvant dans l'alcool absolu et en ajoutant 8-10 gouttes d'acétone. Le précipité résineux est éliminé, et la solution évaporée à sec. Le résidu résineux se transforme, après 5-6 jours de séjour dans le vide, en une masse cristalline qu'on triture avec un mélange d'alcool absolu et d'acétone (1 : 4), qu'on essore et qu'on lave à l'acétone. La poudre microcristalline ainsi obtenue (0,17 g.) est recristallisée dans l'alcool absolu chaud. Le chlorhydrate fond à 265-267° (décomp.) et ne donne pas d'abaissement du P. F. quand

on le mélange avec le chlorhydrate du N-méthyl-dipipéridyle, obtenu à partir de l'ammodendrine.

Le *picrate*, obtenu en précipitant une solution aqueuse de chlorhydrate par l'acide picrique, fond, après cristallisation dans l'eau, à 233-235°. Un mélange avec le picrate, préparé à partir de l'ammodendrine, fond à la même température.

Le *picrolonate* s'obtient en additionnant une solution alcoolique de chlorhydrate, d'acide picrolonique. Il se présente sous forme d'une poudre cristalline jaune, F. 244-246° et ne donnant pas d'abaissement du P. F. avec le sel préparé à partir de l'ammodendrine.

(Institut de recherches chimiques et pharmaceutiques.
Secteur des alcaloïdes. Moscou.)

N° 3. — Combinaisons hétéropolaires IV (1). Nouveaux dérivés de la thio-2-hydroxy-4-tétrahydro-1.2.3.4-quinazoline; par C. V. GHEORGHIU et Boris ARVENTI.

(30.8.1937.)

Les auteurs préparent quatre nouveaux dérivés de la thio-2-hydroxy-4-tétrahydroquinazoline et constatent que l'introduction du radical phényle en position 4 du noyau tétrahydroquinazolinique favorise la dissociation ionique de ces dérivés.

En continuant notre étude sur les combinaisons hétéropolaires, nous nous sommes proposé de voir l'influence sur la dissociation ionique des dérivés de la thio-2-hydroxy-4-tétrahydroquinazoline, produite par l'introduction d'un radical dans la position 4 du noyau tétrahydroquinazolinique.

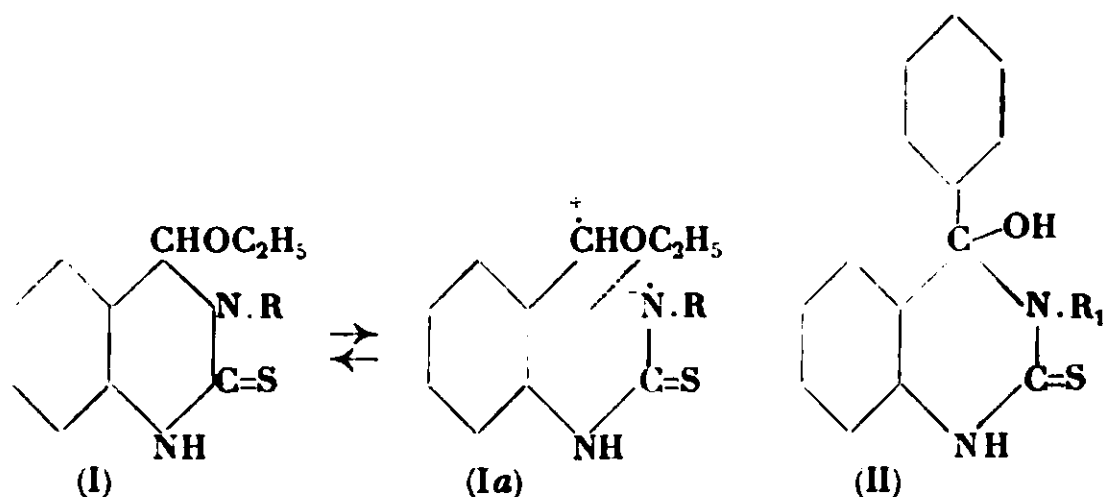
Dans ce but nous avons préparé 4 dérivés phénylés de la thio-2-hydroxy-4-tétrahydroquinazoline, en condensant en solution alcoolique les isosulfocyanates de phényle, allyle, α et β -naphtyle avec l'ortho-aminobenzophénone. Les dérivés obtenus II (R_1 = allyle, phényle, α et β -naphtyle) manifestent aussi les mêmes phénomènes de coloration observés chez les dérivés I.

Si en effet la dissociation ionique avait lieu avec décyclisation du noyau tétrahydroquinazolinique entre l'atome de carbone 4 et l'atome d'azote 3, la substitution de l'hydrogène 4 par le radical phényle devrait favoriser cette dissociation.

En effet, nous avons constaté que les dérivés phénylés en 4 de la thiotétrahydroquinazoline II, chauffés avec des dissolvants indifférents, subissent une dissociation plus marquée que celle des dérivés non-phénylés I. Dans une série d'essais nous avons chauffé dans les mêmes conditions les dérivés phénylés II (R_1 = allyle, phényle,

(1) 1^{re} Mémoire : C. V. GHEORGHIU et M^{lle} Lucie MANOLESCU. *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 1353-1366; II^e mémoire, *Ibid.*, (5), 1936, 3, 1830-1836; III^e mémoire, L. MANOLESCU, *Ibid.* (5), 1937, 4, 1126-1131.

α et β -naphthyle) et les dérivés non-phénylés 1 ($R =$ allyle, phényle et α -tolyle) avec le xylène, le brombenzène et avec le nitrobenzène. Dans tous ces cas, la dissociation ionique, manifestée par la coloration des



solutions, commencée à chaud, persiste pour les dérivés phénylés, plusieurs heures — si on refroidit lentement les solutions — tandis que pour les dérivés non-phénylés 1, elle prend fin approximativement au bout d'une heure (voir partie expérimentale).

En ce qui concerne l'influence des radicaux phényle, α et β -naphthyle, fixé à l'atome d'azote 3 du noyau tétrahydroquinazolinique, sur la durée de la dissociation ionique pendant le refroidissement, elle est presque la même, si l'on tient compte que le dérivé β -naphthylé est très difficilement soluble dans les dissolvants habituels.

Le radical allyle fixé aussi en position 3 a une influence beaucoup plus grande sur la durée de la dissociation ionique; dans tous les essais la décoloration a eu lieu au-dessus de 5 heures. Ces essais nous confirment encore une fois nos conclusions antérieures sur la dissociation ionique des dérivés de la thio-2-hydroxy (resp. éthoxy)-4-tétrahydroquinazoline.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

o-Aminobenzophénone.

Cette amino-cétone fut préparée en réduisant l'orthonitrobenzophénone, obtenue d'après les indications de S. Berlingozzi (2), avec le chlorure d'étain d'après S. Gabriel et R. Stelzner (3). Pour la purifier on l'a transformée en chlorhydrate en la chauffant à l'ébullition avec une solution diluée d'acide chlorhydrique. Après filtration à chaud, la solution chlorhydrique laisse déposer le sel chlorhydrique en cristaux blancs aciculaires. On filtre et on lave les cristaux à l'acide chlorhydrique dilué, et par lavage à l'eau, le chlorhydrate se décompose en laissant l'*o*-aminobenzophénone pure, qu'on recristallise dans l'alcool.

(2) S. BERLINGOZZI, *Atti Lincei*, 1934, 19, 332-336.

(3) S. GABRIEL et R. STELZNER, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1896, 29, 1303.

Thio-2-diphényle-3.4-hydroxy-4-tétrahydro-1.2.3.4-quinazoline.

On dissout 0,5 g. d'ortho-aminobenzophénone et 0,3-0,4 g. d'isothiocyanate de phényle dans 20 cm³ d'alcool à 96 0/0 et on abandonne le mélange réagissant à la température ordinaire. Au bout de 18 heures commence la séparation des cristaux prismatiques aciculaires. On les sépare après 2 jours (0,25 g.). Après quelques jours on isole encore 0,5 g. Le dérivé après cristallisation dans l'alcool fond à 183° avec coloration en rouge.

Analyse : $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{ON}_2\text{S}$	Calculé : C 72,25	H 4,83
	Trouvé : C 71,83	H 4,50

Il faut remarquer que dans ce cas et les suivants, il n'y a pas formation d'un dérivé « éthoxy », comme on l'a constaté dans la réaction des isothiocyanates avec l'ortho-aminobenzaldéhyde. D'ailleurs on obtient le même produit « oxy » en chauffant l'o-aminobenzophénone (0,1 g.) avec l'isothiocyanate de phényle (0,5-0,6 g.).

L'aminocétone se dissout d'abord et en continuant le chauffage, la solution se colore en rouge intense, et par refroidissement le produit de la réaction se sépare en cristaux aciculaires. On ajoute de l'éther absolu, on filtre et on lave les cristaux à l'éther absolu. F. 180°. Le mélange avec les cristaux obtenus en solution alcoolique fond à 181-183°.

Ce dérivé montre les mêmes phénomènes de coloration que nos dérivés tétrahydroquinazoliniques étudiés antérieurement.

Chauffé dans le xylène jusqu'à l'ébullition, il n'y a pas de coloration, mais en refroidissant lentement la solution, celle-ci prend une nuance rose, puis violette et ensuite elle se décolore (la température favorable à la dissociation est au-dessous du point d'ébullition du xylène). Chauffé dans le malonate d'éthyle jusqu'à l'ébullition (198°), il donne une solution rouge, qui, même à chaud, se décolore tout de suite.

Thio-2- α -naphtyl-3-phényl-4-hydroxy-4-tétrahydro-1.2.3.4-quinazoline. — II, R₁ = α naphtyle, soit : $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{ON}_2\text{S}$.

On dissout 0,5 g. d'o-aminobenzophénone et 0,5 g. d'isothiocyanate d' α -naphtyle dans 20 cm³ d'alcool à 96 0/0. La solution abandonnée à la température ordinaire commence à séparer au bout de deux jours des cristaux. On les isole après 3 jours par filtration et on les cristallise dans l'alcool. F. 171-174° avec coloration en rouge.

Analyse : $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{ON}_2\text{S}$	Calculé : C 73,39	H 4,71
	Trouvé : C 73,88	H 4,90

On obtient le même dérivé en chauffant l'o-aminobenzophénone (0,1 g.) avec l'isosulfocyanate d' α -naphtyle (0,5 g.) jusqu'à coloration rouge intense. Après refroidissement on y ajoute du benzène et on chauffe jusque tout se dissout.

La solution benzénique obtenue laisse déposer au bout de 24 heures des cristaux aciculaires blancs P. 169°. Le mélange avec les cristaux obtenus en solution alcoolique fond à 170-171°.

Thio-2-β-naphtyl-3-phényl-4-hydroxy-4-tétrahydro-1.2.3.4-quinazoline. — II, $R_1 = \beta\text{-naphtyle}$, soit : $C_{24}H_{18}ON_2S$.

On obtient ce dérivé de la même manière que les précédents, en faisant réagir l'isothiocyanate de $\beta\text{-naphtyle}$ sur l'orthoaminobenzophénone en solution alcoolique.

Aiguilles fines très difficilement solubles dans les dissolvants habituels, F. 219° avec coloration en rouge au voisinage du point de fusion.

Chauffé avec le nitrobenzène jusqu'à l'ébullition, on obtient une solution faiblement colorée en rose. Par refroidissement, la couleur passe en rouge cerise et se maintient plusieurs heures. Chauffé dans le malonate d'éthyle à l'ébullition, il donne une solution colorée au violet qui, même à chaud, se décolore rapidement.

Analyse : $C_{24}H_{18}ON_2S$	Calculé : C 75,34	H 4,71
	Trouvé : C 75,50	H 4,37

Thio-2-allyl-3-phényl-4-hydroxy-4-tétrahydro-1.2.3.4-quinazoline.

II, $R_1 = C_3H_5$ soit : $C_{17}H_{16}ON_2S$.

Préparé comme les dérivés précédents. Grands cristaux prismatiques F. 175-180° avec coloration en rouge.

Chauffée dans divers dissolvants, elle donne des solutions colorées à chaud en rouge, dont la coloration persiste plusieurs heures si l'on refroidit lentement.

Analyse : $C_{17}H_{16}ON_2S$	Calculé : C 68,87	H 5,41
	Trouvé : C 69,03	H 5,15

Essais sur la dissociation ionique des dérivés de la thio-tétrahydroquinazoline.

Pour comparer la dissociation ionique des dérivés phénylés en 4 de la thio-2-hydroxy-4-tétrahydroquinazoline II avec les dérivés non phénylés I, nous avons chauffé sur un bain d'acide sulfurique les dérivés I et II en xylène (5 mg. substance dans 1 cm³ xylène), en brombenzène (2,5 mg. subst. dans 1 cm³ dissolvant et 10 mg. subst. dans 2 cm³) et dans le nitrobenzène (10 mg. subst. dans 2 cm³ nitrobenzène). Le commencement de la dissociation est annoncé par l'apparition d'une coloration rose de la solution et la fin par la disparition de la couleur.

Nous donnons dans les tableaux qui suivent les résultats obtenus :

TABLEAU I (5 mg. substance dans 1 cm³ de xylène).

Temps de refroidissement	Températ.	1 I. R = allyle	2 I. R = phényle	3 II. R ₁ = allyle	4 II. R ₁ = phényle	5 II. R ₁ = α-naphtyle	6 II. R ₁ = β-naphtyle
Chauffage	23°	—	—	—	—	—	—
	80°	color. rose	lég. color. rose	lég. color. rose	—	col. rose *	—
	110°	rouge	"	"	rose	"	—
	112°	"	rose	"	"	rose intense	—
	140°	"	violet	rose	violet	rouge viol.	— (**)
Refroidissement	5 m. 125°	rouge	violet	violet	violet	rouge viol.	lég. color. rose
	12 m. 105°	"	color. rose	rouge	violet intense	rouge viol. intense	color. rose
	26 m. 80°	lég. color. rouge	décolorat.	"	violet	rouge viol.	décolorat.
	32 m. 70°	"	—	"	"	"	—
	42 m. 60°	décolorat.	—	"	"	"	—
	54 m. 50°	—	—	lég. color. rouge	lég. color. violet	"	—
	1 h. 12 m. 40°	—	—	"	color. rose	"	—
	1 h. 32 m. 35°	—	—	color. rose	lég. color. rose	color. rose	—
	1 h. 48 m. 23°	—	—	"	décolorat.	décolorat.	—
	5 h. 23°	—	—	décolorat.	—	—	—

TABLEAU II (2,5 mg. substance dans 1 cm³ de brombenzène).

Temps de refroidissement	Températ.	1 I. R = allyle	2 I. R = phényle	3 II. R ₁ = allyle	4 II. R ₁ = phényle	5 II. R ₁ = α-naphtyle	6 II. R ₁ = β-naphtyle
Chauffage	23°	—	—	—	—	—	—
	45°	—	—	—	—	lég. color. rose	—
	50°	lég. color. rose	—	—	lég. color. rose	"	—
	65°	"	—	lég. color. rose	"	"	—
	80°	rose	—	rose	rose	rose	—
	90°	"	—	"	"	"	color. rose
	100°	rouge orange	color. rose	rouge orange	rouge	violet	"
Refroidissement	130°	rouge	"	rouge	rouge	violet intense	rouge violet
	40 m. 8°	rose	décolorat.	rouge	rouge	"	"
	55 m. 00°	—	—	"	"	"	violet (***)
	65 m. 50°	décolorat.	—	"	rouge	violet	décolorat.
	1 h. 25 m. 40°	—	—	"	décolorat.	violet	—
	1 h. 43 m. 35°	—	—	rose	—	décolorat.	—
	7 h. 23 m. 23°	—	—	décolorat.	—	—	—

(*) — en grande partie non dissoute ;

(**) = le dérivé 6 très diff. soluble, la coloration paraît en refroidissant.

(***) = séparations des cristaux.

TABLEAU III (10 mg. substance dans 2 cm³ brombenzène).

Temps de refroidissement	Temp. pour.	1 I. R = allyle	2 I. R = phényle	3 I. R = o. tolyle	4 II. R ₁ = allyle	5 II. R ₁ = phényle	6 II. R ₁ = α-naphtyle	7 II. R ₁ = β-naphtyle
Chauffage	25°	—	—	—	—	—	—	—
	45°	—	—	—	—	—	lég. col.	—
	55°	—	—	—	—	lég. col.	rose	—
	60°	—	—	—	rose	rose	»	—
	66°	lég. col.	—	—	»	rose	rose	—
	80°	rose	—	lég. col.	rouge	»	»	—
	90°	rouge	lég. col.	»	orange	violet	»	lég. col.
	100°	cerise	rose	»	rouge	»	violet	rose (*)
	138°	»	rose	»	»	»	»	violet
	150°	rouge	rouge	violet	rouge intense	rouge	violet	violet intense
Refroidissement	30 m. 120°	rouge	—	violet	rouge	rouge-violet	—	violet
	30 m. 80°	lég. col.	lég. col.	violette	»	»	—	»
	45 m. 64°	rouge	—	rose	»	»	—	» (**)
	50 m. 60°	décol.	—	décol.	»	»	—	»
	1 h. 50°	—	décol.	—	lég. col.	lég. color.	violette	rose
					rouge cerise			
	2 h 25 m. 25°	—	—	—	»	rose	rose	rose
	2 h 35 m. 25°	—	—	—	»	décoloration	—	—
	au-dessus de 5 h. 25°	—	—	—	décol.	—	—	—

(*) Le dérivé 7 très diff. soluble.

(**) Séparation des cristaux.

TABLEAU IV (10 mg. substance dans 2 cm³ nitrobenzène).

Temps de refroidissement	Temp. pour.	1 I. R = allyle	2 I. R = phényle	3 I. R = o. tolyle	4 II. R ₁ = allyle	5 II. R ₁ = phényle	6 II. R ₁ = α-naphtyle	7 II. R ₁ = β-naphtyle
Chauffage	25°	—	—	—	—	—	—	—
	60°	rose	—	—	—	—	—	—
	77°	»	—	—	—	—	rose (*)	—
	84°	rouge	—	rose	—	—	»	—
		orange						
	86°	—	—	»	—	rose	»	—
	90°	—	rose	»	—	»	»	—
	100°	—	»	»	—	»	rouge cerise	—
	105°	rouge	—	»	lég. col.	»	»	—
		cerise			rose	rouge		
Refroidissement	120°	—	—	»	»	cerise	—	lég. col.
								rose (**)
	140°	—	rouge	—	rouge	»	—	—
			cerise		orange			
	180°	—	—	—	rouge cerise intense	—	—	rose (***)
	40 m. 70°	lég. coloration	rouge	cerise	rouge	cerise intense	—	rouge
	50 m. 60°	—	décoloration	—	cerise	rouge cerise intense	—	cerise
	5 h. 25°	—	—	—	orange	rouge intense	—	rouge
	7 h. 25°	—	—	—	rose	rouge	—	cerise
	20 h. 25°	—	—	—	—	lég. rouge	—	—
	40 h. 25°	—	—	—	—	encore une faible coloration	—	—
						rose		

(*) Le dérivé 6 en grande partie dissout.

(**) — 7 très difficilement soluble.

(***) Pas encore dissoute.

N° 4. — Sur l'acide α -pyrrole-carbonique et quelques amides dérivées; par MM. Nicolae MAXIM, I. ZUGRAVESCU et I. FULGA.

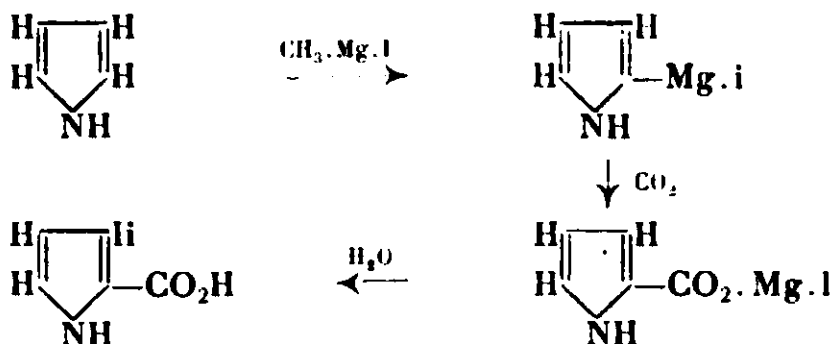
(4.9.1937.)

Les auteurs ont trouvé une méthode plus pratique, pour la préparation de l'acide α -pyrrole-carbonique. On prépare d'abord l'éther α -pyrrole-carbonique, en faisant réagir le chlorocarbonate d'éthyle sur le bromure de pyrrolymagnésium, préparé lui-même par l'action du bromure d'éthylmagnésium sur le pyrrole. Par la saponification de l'éther α -pyrrole-carbonique, au moyen d'une solution alcoolique d'hydroxyde de potassium, on obtient facilement l'acide α -pyrrole-carbonique.

Par l'action des amines secondaires sur le chlorure α -pyrrole-carbonique, on peut obtenir les amides N-disubstituées correspondantes.

I. PARTIE THÉORIQUE.

La seule méthode utilisée pour la préparation de l'acide α -pyrrole-carbonique, est celle indiquée par B. Oddo (1), en faisant réagir l'acide carbonique, sur l'iodure de pyrrolymagnésium, conformément au schéma suivant :



Cette méthode de préparation n'est pas assez commode, puisqu'on obtient un mauvais rendement.

On peut obtenir l'acide α -pyrrole-carbonique, aussi par la distillation du mucate d'ammonium (2), mais ce mode de formation ne peut être appliqué pour la préparation de cet acide.

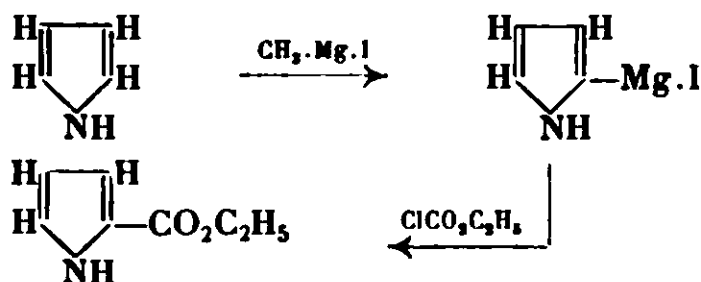
Nous avons pensé qu'on pourrait mieux préparer l'acide α -pyrrole-carbonique, par la saponification de l'éther α -pyrrole-carbonique.

Cet éther a été déjà obtenu par Oddo (3), en faisant réagir l'éther chlorocarbonique sur l'iodure de pyrrolymagnésium, obtenu lui-même en faisant réagir l'iodure de méthyle sur le pyrrole, conformément au schéma suivant :

(1) B. ODDO, *G.*, 1909, 1, 656.

(2) SCHWANERT, *A.*, t. 116, 274.

(3) *Loc. cit.*

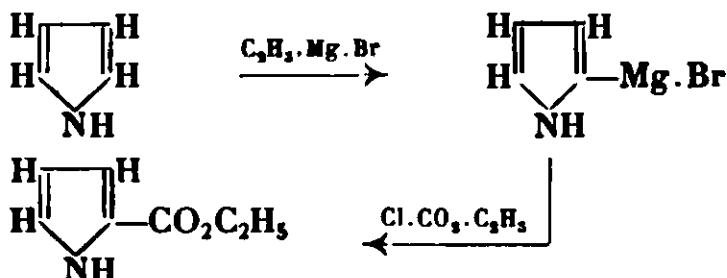


Cette synthèse de l'éther α -pyrrole-carbonique, indiquée par B. Oddo, se fait avec un mauvais rendement, puisqu'on obtient deux produits de condensation, l'un bouillant à $235^\circ/758$ mm. et l'autre bouillant à $315^\circ/758$ mm. La première fraction contient l'éther α pyrrolcarbonique.

Nous avons modifié la méthode d'Oddo, pour obtenir un meilleur rendement pour l'éther α -pyrrole-carbonique, en remplaçant l'iodure de méthylmagnésium par le bromure d'éthylmagnésium.

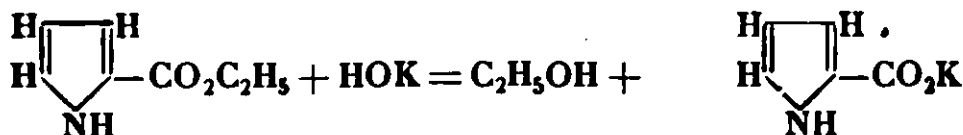
Les résultats obtenus ont été très satisfaisants, car nous avons réussi, après quelques essais, d'obtenir un rendement assez grand, en éther α -pyrrole-carbonique.

La réaction se fait, dans ce cas, conformément au schéma suivant :



En distillant sous une faible pression, le produit de la réaction, on obtient un seul produit de distillation, qui passe à $135^\circ/12$ mm. Dans le ballon de distillation reste une faible quantité de résine.

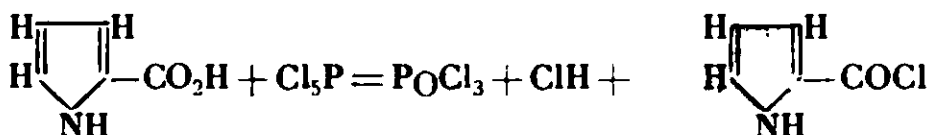
Par la saponification de l'éther α pyrrole carbonique, avec une solution alcoolique d'hydroxyde de potassium, on obtient avec un rendement presque quantitatif, l'acide α -pyrrole-carbonique, sous forme de sel de potassium :



En décomposant le sel de potassium par de l'acide chlorhydrique dilué, on peut facilement séparer l'acide α -pyrrole-carbonique pur.

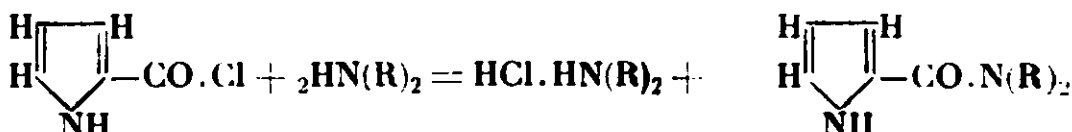
Pour préparer les amides dérivant de l'acide α -pyrrole-carbonique, nous avons préparé d'abord le chlorure correspondant, en faisant réagir le pentachlorure de phosphore sur l'acide α -pyrrole-carbonique, en milieu chloroformique, d'après la méthode déjà indiquée par E. Fischer et Donald (4) :

(4) E. FISCHER et DONALD, *B.*, 1911, 44, 3167.



Par l'action du chlorure α -pyrrole-carbonique sur les amines secondaires de la série grasse ou aromatique, on peut obtenir très facilement, quelques nouvelles amides N-disubstituées, dérivant de l'acide α -pyrrole-carbonique.

La réaction se fait d'après l'équation :



II. PARTIE EXPÉRIMENTALE.

La préparation de l'éther éthylique de l'acide α -pyrrole-carbonique.

Dans un ballon à fond rond, muni d'un réfrigérant à reflux et d'une colonne à chlorure de calcium, on prépare d'abord le bromure d'éthylmagnésium, d'après la méthode habituelle, à partir de 17 g. de magnésium, 18 g. de bromure d'éthyle et 150 g. d'éther anhydre. On y ajoute, goutte à goutte, 49 g. de pyrrole fraîchement distillé, en ayant soin de refroidir énergiquement le ballon, au moyen d'un mélange de sel et de glace.

Dans le bromure d'éthylmagnésium, on ajoute ensuite, goutte à goutte, une solution étherée, contenant 51 g. d'éther chlorocarbonique et 100 g. d'éther anhydre, en ayant soin de refroidir énergiquement le ballon.

On laisse ensuite reposer le ballon pendant 12 heures, à la température ordinaire, et on décompose le complexe magnésien au moyen de petits morceaux de glace et d'une solution aqueuse 20 0/0 d'acide acétique.

On sépare la solution étherée, on la lave au bicarbonate de sodium, puis à l'eau et on la sèche sur du sulfate de sodium ou sur du chlorure de calcium.

En chassant l'éther au bain-marie et en distillant le résidu dans le vide, on obtient 45 g. d'éther α -pyrrole-carbonique bouillant à 135°/12 mm.

La préparation de l'acide α -pyrrole-carbonique.

On obtient facilement l'acide α -pyrrole-carbonique en faisant la saponification de l'éther α -pyrrole-carbonique obtenu dans la réaction précédente, au moyen d'une solution alcoolique d'hydroxyde de potassium.

Dans un ballon à fond rond, muni d'un réfrigérant à reflux, on prépare une solution alcoolique d'hydroxyde de potassium 20 0/0, à partir de 158 g. d'alcool éthylique et 42 g. d'hydroxyde de potassium solides

On y ajoute ensuite 30 g. d'éther α -pyrrole-carbonique et on chauffe à l'ébullition pendant 3 heures au bain-marie. Le sel de potassium de l'acide α -pyrrole-carbonique, se dépose abondamment au fond du ballon.

On verse ensuite dans le ballon 120 g. d'eau distillée pour solubiliser le sel de potassium. On chasse ensuite l'alcool dans le vide et on décompose le sel de potassium, en ajoutant goutte à goutte dans le ballon, de l'acide chlorhydrique 30 0/0, juste nécessaire pour neutraliser l'hydroxyde de potassium (ind. tournesol) et précipiter l'acide α -pyrrole-carbonique, qui se dépose sous forme de petits cristaux jaunes, au fond du ballon.

On essore l'acide α -pyrrole-carbonique, on le lave plusieurs fois à l'eau et on le sèche sur du chlorure de calcium, dans un excicateur. Rendement 70 0/0. F. 192°.

Le chlorure de l'acide α -pyrrole-carbonique.

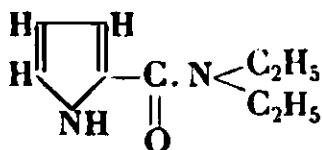
Dans un ballon à fond rond, muni d'un réfrigérant à reflux et d'une colonne à chlorure de calcium, on introduit 41 g. de pentachlorure de phosphore et 150 g. de chloroforme. On refroidit le ballon au moyen d'un bon mélange réfrigérant.

On ajoute dans le ballon, par petites portions, 20 g. d'acide α -pyrrole-carbonique, en agitant énergiquement le ballon. On laisse ensuite reposer le ballon pendant quelques heures, à la température ordinaire, pour parachever la réaction.

On chasse ensuite le chloroforme dans le vide, en observant que la température du bain-marie, ne dépasse pas 30°.

Puis on ajoute dans le ballon 200 g. d'éther anhydre et 200 g. de ligroïne. On sépare par filtration la solution claire, des résines qui se sont formées pendant la réaction. On chasse sous une faible pression réduite, une partie de la ligroïne et de l'éther, pour obtenir une solution plus concentrée. Par refroidissement, cette solution concentrée laisse déposer des petites aiguilles jaunes de chlorure α -pyrrole-carbonique. On pèse la quantité obtenue de chlorure, on le dissout dans une quantité suffisante de benzène anhydre et on l'utilise immédiatement, pour la préparation des amides N-disubstituées, dérivant de l'acide α -pyrrole-carbonique.

N-Diéthylamide de l'acide α -pyrrole-carbonique.

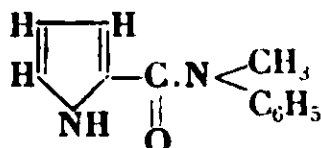


Dans un ballon à fond rond, muni d'un réfrigérant à reflux et d'une colonne à chlorure de calcium, on introduit 18 g. de diéthylamine anhydre et 150 g. de benzène anhydre. On y ajoute goutte à goutte, 16 g. de chlorure α -pyrrole-carbonique dans 90 g. de benzène anhydre, en agitant continuellement le ballon. On chauffe ensuite pendant une heure au bain-marie, pour parachever la réaction.

On essore le chlorhydrate de diéthylamine et on sépare la solution benzénique. On lave cette solution à l'eau, on sèche sur du sulfate de sodium. on filtre, on chasse le benzène et on fait recristalliser le résidu par la ligroïne. La diéthylamide ainsi obtenue, est un corps cristallisé, incolore, F. 99°,5.

Analyse. — Trouvé : N 0/0, 16,91. — Calculé pour $C_8H_{11}ON$, : N 0/0, 16,8.

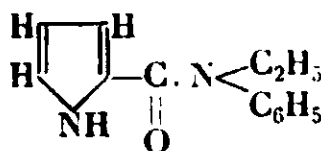
Méthylanilide de l'acide α -pyrrole-carbonique.



On prépare cette amide N-disubstituée, de la même manière que l'amide précédente. On la fait recristalliser dans le benzène. On obtient de jolis cristaux incolores, F. 147°. Rendement 80 0/0.

Analyse. — Trouvé : N 0/0, 14,15. — Calculé pour $C_{11}H_{11}ON$, : N 0/0, 14,00.

Éthylanilide de l'acide α -pyrrole-carbonique.

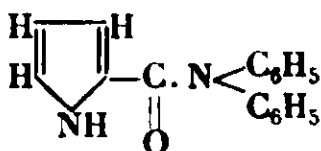


On prépare cette amide, par l'action de l'éthylaniline (2 mol.) sur le chlorure de l'acide α -pyrrole-carbonique (1 mol.), en utilisant la méthode indiquée plus haut. On la fait recristalliser dans la ligroïne.

L'éthylanilide de l'acide α -pyrrole-carbonique, est un corps cristallisé, incolore, fondant à 123°.

Analyse. — Trouvé : N 0/0, 13,10. — Calculé pour $C_{11}H_{11}ON$, : N 0/0, 13,08.

Diphénylamide de l'acide α -pyrrole-carbonique.



La diphénylamide α -pyrrole-carbonique, se prépare d'après la même méthode, en faisant réagir la diphénylamine sur le chlorure α -pyrrole-carbonique. On la fait recristalliser dans le benzène. F. 173°.

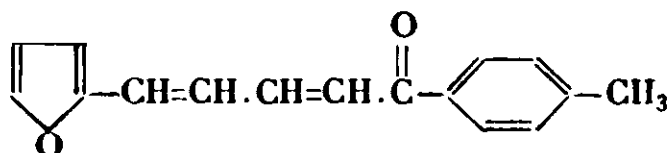
Analyse. — Trouvé : N 0/0, 10,48. — Calculé pour $C_{17}H_{11}ON$, : N 0/0, 10,68.

N° 5. — La préparation de quelques cétones furaniques à plusieurs doubles liaisons éthyléniques; par M. Nicolas MAXIM et M^{lle} Magdalena POPESCU.

(6.9.1937.)

Nous nous sommes proposé de préparer quelques nouvelles cétones furaniques à plusieurs doubles liaisons éthyléniques, pour étudier leurs propriétés halochromiques, étant donné que le noyau furanique et les doubles liaisons éthyléniques ont des effets halochromiques très marqués, quand ils sont associés avec le groupement carbouyle des cétones au noyau aromatique (1).

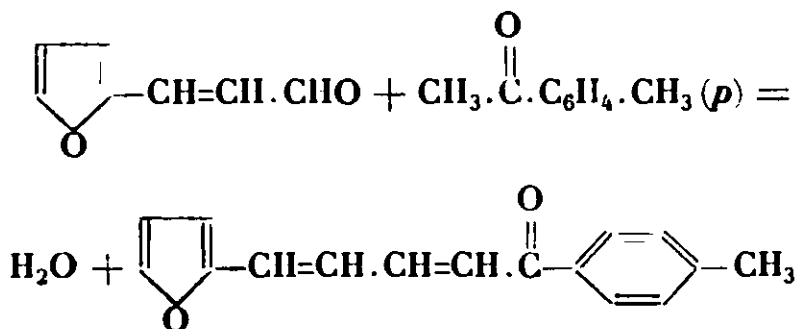
1-furyl-5-oxo-5-(p-tolyl)-1.3-pentadiène.



Pour préparer cette cétone, on introduit dans un ballon à fond rond, 24 g. de *p*-méthylacétophénone, 22 g. d'aldéhyde furfuracrylique (furfuracroléine) et 150 g. d'alcool éthylique.

On y ajoute par petites portions, en agitant énergiquement le ballon, 13 g. d'hydroxyde de sodium dilué 10 0/0. On sépare les cristaux qui se sont déposés sur les parois du ballon et on les fait recristalliser par le toluène, ou mieux par la ligroline. On obtient des jolis cristaux de couleur jaune. F. 77°.

La réaction a donc eu lieu, conformément à l'équation suivante :

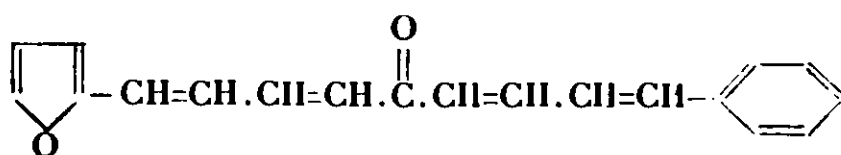


Analyse. — Trouvé : C 0/0, 80,79; H 0/0, 5,67. — Calculé pour C₁₆H₁₄O₃ : C 0/0, 80,67; H 0/0, 5,88.

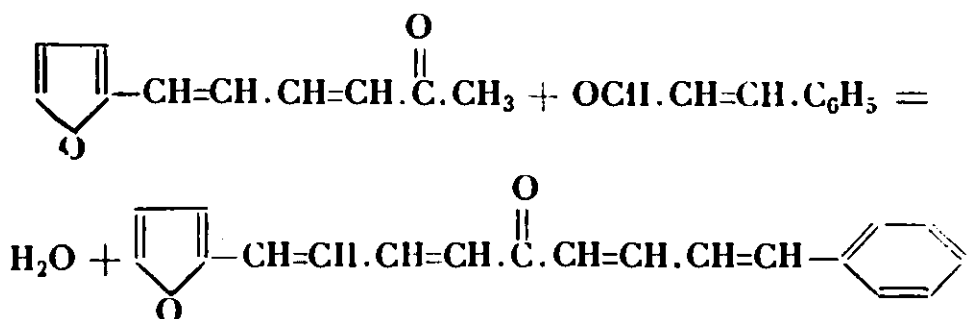
La furfuracroléine a été préparée par la méthode de Schmidt (2), en faisant réagir l'aldéhyde acétique sur le furfurole.

(1) N. MAXIM et S. POPESCU, *Bull. Soc. Chim. Roumanie*, 1934, t. 16, n° 3-4, p. 89.

(2) O. SCHMIDT, *B.*, t. 14, p. 1459.

1-furyl-5-oxo-9-phényl-1.3.6.8-nonatétraène.

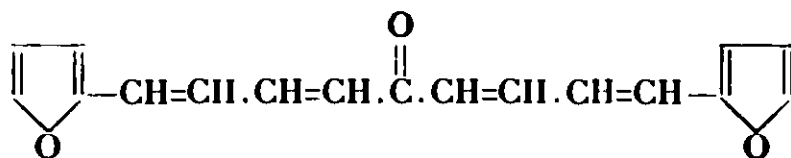
Pour préparer cette cétone, on fait réagir l'aldéhyde cinnamique sur le 1-furyl-5-oxo-1.3-hexadiène, en présence d'hydroxyde de sodium dilué :



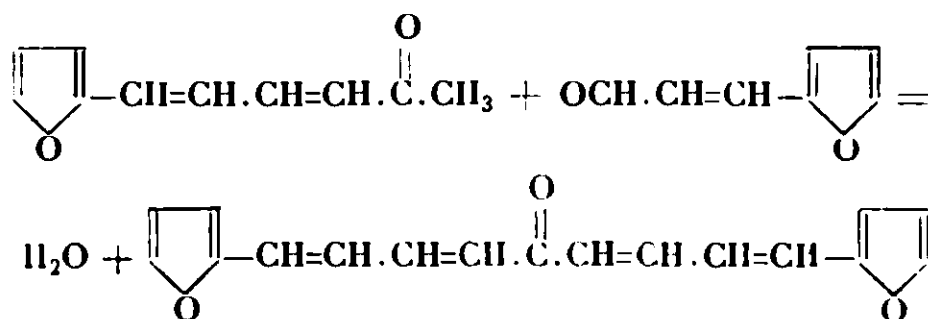
Dans un ballon à fond rond, on introduit 8 g. de 1-furyl-5-oxo-1.3-hexadiène, 6,6 g. d'aldéhyde cinnamique et 42 g. d'alcool éthylique. On y ajoute, goutte à goutte, 4,5 g. d'hydroxyde de sodium dilué 10 0/0, en agitant continuellement le ballon. On laisse reposer le ballon pendant quelques heures à la température ordinaire. On sépare les cristaux qui se sont déposés sur les parois du ballon et on les fait recristalliser par la ligroïne. On obtient ainsi des jolis cristaux jaune-orangés, F. 103°.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 82,11; H 0/0, 5,87. — Calculé pour $C_{18}H_{16}O_2$: C 0/0, 82,61; H 0/0, 5,79.

Le 1-furyl-5-oxo-1.3-hexadiène a été préparé en utilisant la méthode de Röhmer (3), en faisant réagir l'acétone sur la furfuracroléine, en présence d'hydroxyde de sodium dilué 10 0/0.

1.9-difuryl-5-oxo-1.3.6.8-nonatétraène.

Cette cétone a été obtenue en faisant réagir la furfuracroléine sur le 1-furyl-5-oxo-1.3-hexadiène, conformément à l'équation suivante :

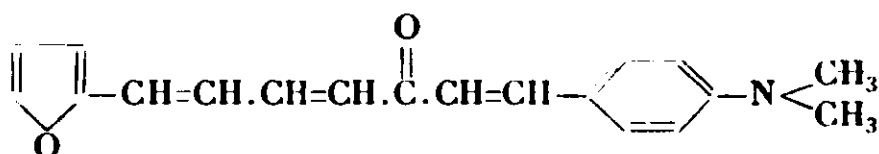


(3) RÖHMER, *B.*, 1898, 31, 283.

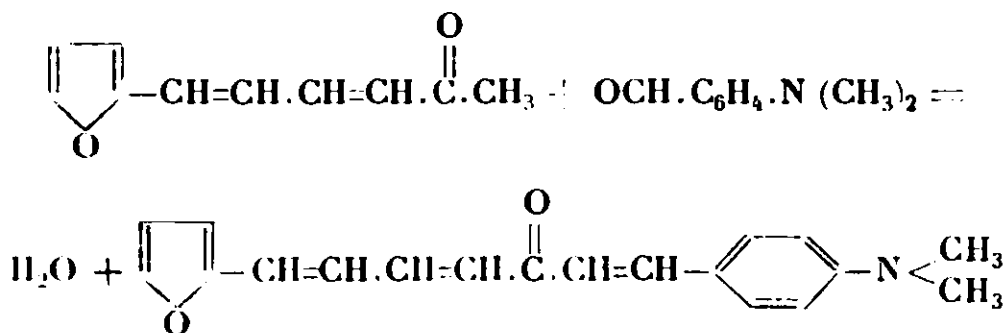
Dans un ballon à fond rond, on introduit 3 g. de furfuracroléine, 4 g. de 1-furyl-5-oxo-1.3-hexadiène et 20 g. d'alcool. On y ajoute, goutte à goutte, 4 g. d'hydroxyde de sodium 10 0/0. La cétone formée se dépose en cristaux sur les parois du ballon. On la fait recristalliser dans l'alcool ou dans la ligroïne. On obtient ainsi des fines aiguilles de couleur jaune orangé. F. 121°.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 76,88 ; H 0/0 5,89. — Calculé pour $C_{17}H_{14}O_3$: C 0/0, 76,79 ; H 0/0, 5,26.

1-furyl-5-oxo-7-diméthylaminophényl-1.3.6-heptatriène.



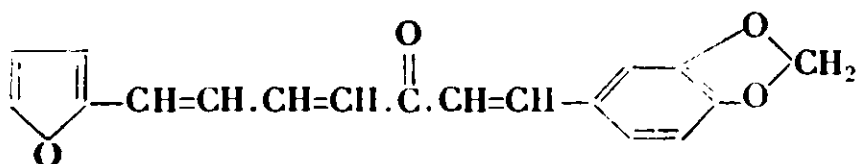
Cette cétone a été préparée, en faisant réagir le *p*-diméthylaminobenzaldéhyde sur le 1-furyl-5-oxo-1.3-hexadiène ;



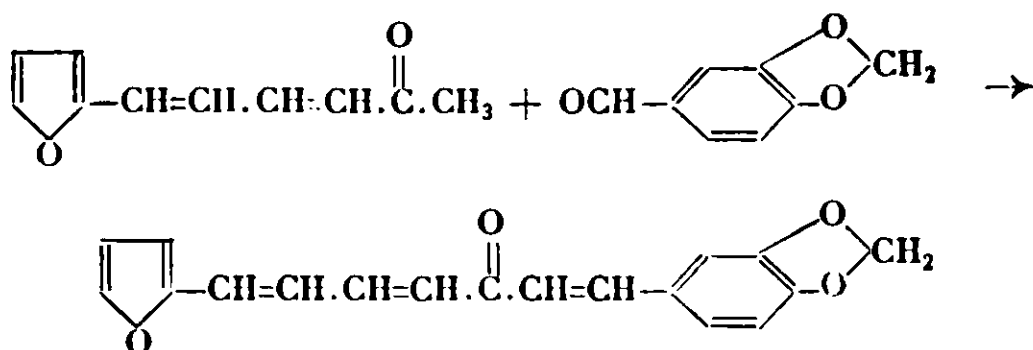
Dans un ballon à fond rond, on introduit 3 g. de 1-furyl-5-oxo-1.3-hexadiène et 15 g. d'alcool. On y ajoute ensuite 2,7 g. de *p*-diméthylaminobenzaldéhyde et 15 g. d'alcool. On y verse 3 g. d'hydroxyde de sodium dilué 10 0/0 et on agite énergiquement le ballon. Le liquide prend rapidement une coloration rouge intense. On laisse reposer le ballon pendant 12 heures à la température ordinaire. Sur les parois du ballon se déposent des jolis cristaux rouges. On les fait recristalliser par la ligroïne. On obtient ainsi des jolis cristaux prismatiques, de couleur rouge, F. 121°.

Analyse — Trouvé : C 0/0, 78,29 ; H 0/0, 7,33 ; N 0/0, 4,42. — Calculé pour $C_{18}H_{15}O_3N$: C 0/0, 77,81 ; H 0/0 6,48 ; N 0/0, 4,77.

1-furyl-5-oxo-7-pipéronyl-1.3.6-heptatriène.



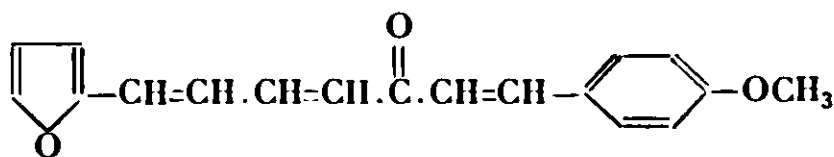
Pour obtenir cette cétone, on fait réagir le pipéronal sur le 1-furyl-5-oxo-1.3-hexadiène en présence d'hydroxyde de sodium dilué, conformément au schéma suivant :



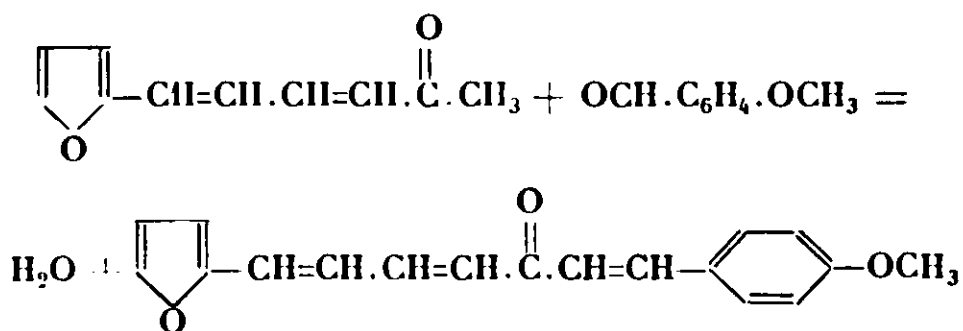
Dans un ballon à fond rond, on introduit 10 g. de 1-furyl-5-oxo-1.3-hexadiène et 30 g. d'alcool. On y ajoute, goutte à goutte, 8 g. d'hydroxyde de sodium dilué 10 0/0. La solution prend rapidement une coloration rouge brun et sur les parois du ballon se déposent des fines gouttelettes huileuses. Après 12 heures de repos à la température ordinaire, le liquide huileux se transforme en une masse solide. En la faisant recristalliser plusieurs fois dans l'alcool éthylique, on obtient de fins cristaux de couleur jaune orangé. F. 119°.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 73,80 ; H 0/0, 5,16. — Calculé pour $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$: C 0/0, 73,47 ; H 0/0, 4,76.

1-furyl-5-oxo-7-anisyl-1.3.6-heptatriène.



Cette cétone a été préparée, en faisant réagir l'aldéhyde anisique sur le 1-furyl-5-oxo-1.3-hexadiène en présence d'hydroxyde de sodium dilué :

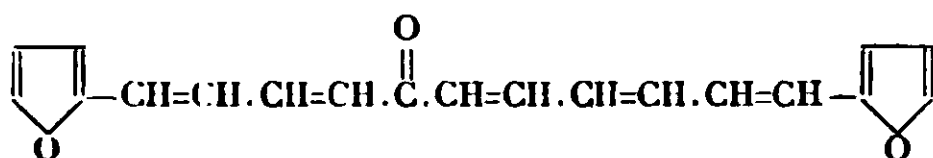


Dans un ballon à fond rond, on introduit 10 g. de 1-furyl-5-oxo-1.3-hexadiène, 8,5 g. d'aldéhyde anisique et 50 g. d'alcool éthylique. On y ajoute, goutte à goutte, 6 g. d'hydroxyde de sodium dilué 10 0/0. La solution prend rapidement une coloration brun-foncé et sur les parois du ballon, se dépose un liquide visqueux de couleur brun noir. Après quelques jours de repos à la température ordinaire, le liquide visqueux devient presque solide. On verse la solution hydroalcoolique et on fait recristalliser la masse semi-solide, plusieurs fois par l'alcool éthylique. On obtient des cristaux

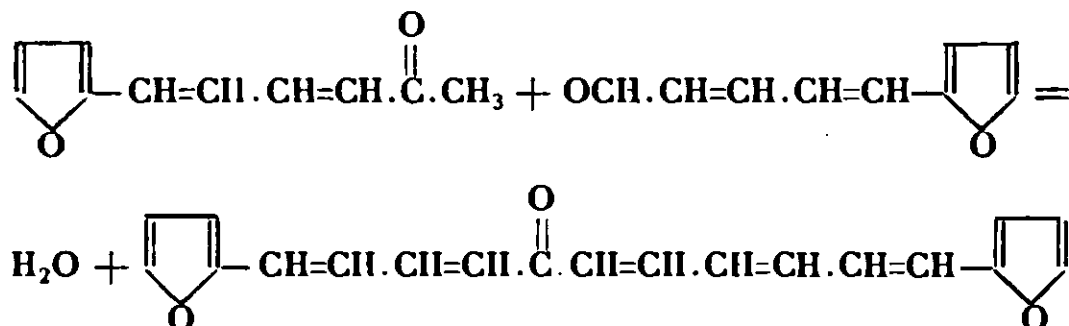
de couleur brune. En les faisant recristalliser plusieurs fois dans la ligroïne, on obtient des jolis cristaux de couleur jaune. F. 99°.

Analyse — Trouvé : C 0/0, 77,03 ; H 0/0, 5,65 — Calculé pour C₁₁H₁₀O₂ : C 0/0, 77,14 , H 0/0, 5,71.

1.11-difuryl-5-oxo-1.3.6.8.10-undécapentaène.



Cette cétone a été préparée, en utilisant la même méthode. On fait donc réagir l' α -furyl-pentadiénal, sur le 1-furyl-5-oxo-1.3 hexadiène, conformément à l'équation :



Dans un ballon à fond rond, on introduit 7 g. de 1-furyl-5-oxo-1.3-hexadiène, 7 g. d' α -furylpentadiénal et 50 g. d'alcool éthylique. On y ajoute, goutte à goutte, 5 g. d'hydroxyde de sodium 10 0/0, en agitant continuellement le ballon. On observe immédiatement, la formation de llos cristaux rouge-orangé, qui se déposent abondamment sur les parois du ballon. On les essore et on les fait recristalliser dans la ligroïne. F. 129°.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 77,82 ; H 0/0, 5,38. — Calculé pour C₁₁H₁₀O₂ : C 0/0, 78,08 ; H 0/0, 5,47.

L' α -furylpentadiénal, a été préparée d'après la méthode de König (4), en faisant réagir le furfurole sur l'aldéhyde acétique en grand excès

(Université de Bucarest, Roumanie.)

(4) KÖNIG, B., t. 58, p. 2564.

N° 6. — L'action des composés organomagnésiens mixtes sur l'acide N-diéthylorthophtalamique; par M. Nicolas MAXIM et M^{lle} Angela ANDREESCU.

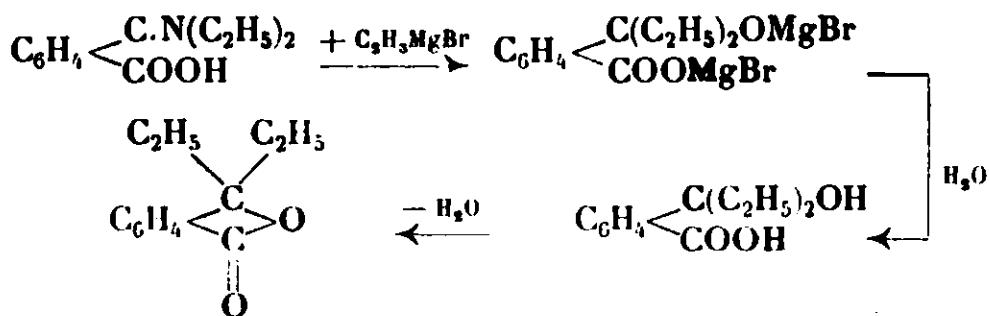
(16.9.1937.)

Par l'action des composés organomagnésiens mixtes sur l'acide N-diéthylorthophtalamique, on obtient exclusivement des phthalides, les rendements étant assez satisfaisants.

La réaction peut être utilisée comme méthode de préparation pour les phthalides, l'acide N-diéthylorthophtalamique pouvant être facilement obtenu, par l'action de la diéthylamine sur l'anhydride phthalique, en milieu benzénique.

Dans un travail précédent, l'un de nous (1) a montré que l'acide N-diéthylorthophtalamique, réagit avec les composés organomagnésiens mixtes (le bromure d'éthylmagnésium), pour donner une phthalide.

La réaction a été expliquée, en supposant la formation d'un alcool tertiaire intermédiaire, conformément au schéma suivant :



On sait que d'habitude, les amides N-disubstituées de la série aromatique, réagissent avec les composés organomagnésiens mixtes, pour donner exclusivement des cétones (2). Dans le cas de l'acide N-diéthylorthophtalamique, le complexe magnésien formé dans la première phase de la réaction, réagit avec une deuxième molécule de composé organomagnésien, pour donner un alcool tertiaire instable, qui se transforme en phthalide.

Nous nous sommes proposé de faire réagir sur l'acide N-diéthylorthophtalamique d'autres composés organomagnésiens mixtes, afin de voir si la réaction est ou non générale, et dans la première hypothèse, si elle ne pouvait pas être transformée en une méthode de préparation des phthalides, qui s'obtiennent assez difficilement par d'autres voies.

Dans le présent mémoire nous allons montrer les résultats obtenus en faisant réagir différents composés organomagnésiens sur l'acide N-diéthylorthophtalamique. Dans un autre mémoire nous exposerons les résultats obtenus en faisant réagir différents

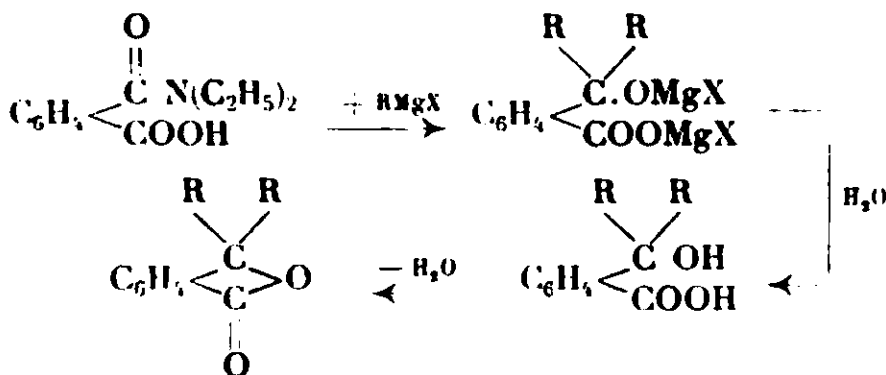
(1) N. MAXIM, *Ann. Chim.*, 1928, 9, 55.

(2) N. MAXIM, *C. R.*, 1926, 182, 1303.

composés organomagnésiens sur les acides N-diméthylorthophtalamique et N-diphénylorthophtalamique.

Avec l'acide N-diéthylorthophtalamique, on a obtenu toujours des phtalides, avec d'excellents rendements. On peut donc employer cette réaction, comme méthode pour la préparation des phtalides.

Le mécanisme de la réaction ne peut être que celui indiqué par le schéma suivant :



On peut aussi obtenir des phtalides, par l'action des composés organomagnésiens mixtes, sur l'anhydride phtalique (3), ou comme produit secondaire, par l'action des composés organomagnésiens mixtes sur l'acide phtalique (4).

Dipropylphtalide.

L'acide N-diéthylorthophtalomique, qui nous a servi comme matière première, a été préparé d'après la méthode déjà indiquée par l'un de nous (5), en faisant réagir l'anhydride phtalique sur la diéthylamine, en milieu benzénique anhydre.

Pour obtenir la dipropylphtalide, on a fait réagir le bromure de propylmagnésium sur l'acide N-diéthylorthophtalamique, d'après la méthode déjà indiquée par l'un de nous pour la diéthylphtalide (6).

A partir de 13 g. de magnésium, 66 g. de bromure de propyle, 90 g. d'éther anhydre et 20 g. d'acide N-diéthylorthophtalamique, on a obtenu 15 g. de dipropylphtalide, bouillant à 170°/14 mm. Par refroidissement on obtient une masse solide. On la fait recristalliser par la ligroline. On a obtenu des jolis cristaux blancs, F. 74°. La dipropylphtalide a été déjà obtenue par Bauer, en faisant réagir le bromure de propylmagnésium sur l'anhydride phtalique (7).

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 76.75 ; H 0/0, 8.14. — Calculé pour : C₁₄H₁₈O₂ ; C 0/0, 77.06 ; H 0/0, 8.25.

(3) BAUER *C. R.*, 1909, 2, 525.

(4) SIMONIS, *C. R.*, 1909, 2, 1742.

(5) N. MAXIM, *loc. cit.*

(6) N. MAXIM, *loc. cit.*

(7) BAUSA, *loc. cit.*

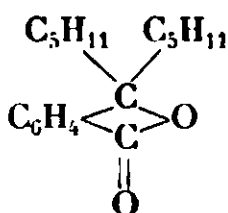
(8) I. G. SELDEN, *C. R.*, 1930, 2, 999.

Diisobutylphthalide.

La diisobutylphthalide a été obtenue par l'action du chlorure d'isobutylmagnésium sur l'acide N-diéthylorthophthalamique en utilisant la même méthode. A partir de 12,5 g. de magnésium, 53 g. de chlorure d'isobutyle, 90 g. d'éther anhydre, et 19 g. d'acide, on obtient 11 g. de dipropylphthalide, Eb_{14} : 176°. Par refroidissement, on obtient une masse solide. On la fait recristalliser par l'alcool éthylique. On obtient des jolis cristaux incolores, F. 72°.

La diisobutylphthalide a été déjà obtenue par I. G. Selden (8).

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 77,71 ; H 0/0, 8,70. — Calculé pour $C_{14}H_{18}O$: C 0/0, 78,05 ; H 0/0, 8,94.

Diisoamylphthalide.

La diisoamylphthalide a été obtenue de la même façon, en faisant réagir le bromure d'isoamylmagnésium, sur l'acide N-diéthylorthophthalamique. A partir de 13 g. de magnésium, 90 g. de bromure d'isoamyle, 100 g. d'éther anhydre et 20 g. d'acide, on obtient 15 g. de diisoamylphthalide, Eb_{12} : 196°.

La diisoamylphthalide est un corps liquide, visqueux, de couleur jaune, possédant une odeur agréable.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 78,40 ; H 0/0, 9,08. — Calculé pour $C_{18}H_{26}O$: C 0/0, 78,83 ; H 0/0, 9,48.

Dibenzylphthalide.

La dibenzylphthalide a été obtenue, en faisant réagir le chlorure de benzylmagnésium, sur l'acide N-diéthylorthophthalamique. A partir de 13 g. de magnésium, 75 g. de chlorure de benzyle, 100 g. d'éther anhydre et 20 g. d'acide N-diéthylorthophthalamique, on obtient 17 g. de dibenzylphthalide.

Après la décomposition du complexe magnésien, par de l'acide sulfurique dilué (150/0), on obtient une couche aqueuse, une couche étherée et un corps solide compris entre les deux couches. En séparant le corps solide, en le faisant recristalliser deux fois dans l'alcool et en l'analysant, on constate que c'est la dibenzylphthalide, F. 205-206°. On a isolé ainsi 5 g. de dibenzylphthalide.

La solution étherée a été lavée à l'eau, séchée sur du sulfate de sodium filtrée et soumise à la distillation, pour chasser la majeure partie de l'éther. En refroidissant le résidu, on obtient une masse solide. Par recristallisation dans l'alcool, on obtient encore 12 g. de dibenzylphthalide, F. 205-206°.

La dihenzylphtalide a été déjà obtenue par Bauer (9) et Shibata (10).

Analyse — Trouvé : C 0/0, 83,94 ; H 0/0, 5,89. — Calculé pour $C_{22}H_{16}O_2$: C 0/0, 84,07 ; H 0/0, 5,73.

Diphénylphtalide.

La dipbénylphtalide s'obtient d'après la même méthode, en faisant réagir le bromure de phénylmagnésium, sur l'acide N-diéthyl-orthophtalamique. A partir de 13 g. de magnésium, 94 g. de bromure de phényle, 100 g. d'éther anhydre et 20 g. d'acide, on obtient 16 g. de diphénylphtalide, $E_{b_{15}}$: 235°. Par refroidissement, on obtient une masse solide F. 114°.

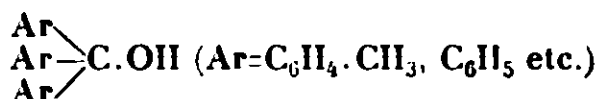
La diphénylphtalide a été aussi obtenue par Bauer (11), en faisant réagir le bromure de phénylmagnésium sur l'anhydride phtalique. Elle peut mieux être préparée, par l'action du chlorure de phtalyle sur le benzène, en présence du chlorure d'aluminium.

(Université de Bucarest Roumanie.)

N° 7. — L'halochromie de quelques cétones furaniques et pyrroliques à doubles liaisons conjuguées; par MM. Nicolas MAXIM et I. COPUZEANU.

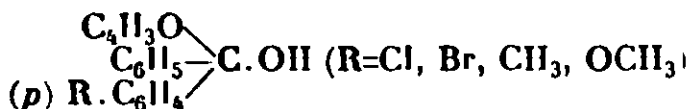
(16.9.1937.)

On sait que les triarylcabinols de formule générale :



ont des propriétés halochromes (1), pouvant donner des colorations jaunes avec les acides : chlorhydrique, sulfurique, perchlorique, trichloracétique, etc.

N. Maxim et S. Popescu (2), ont montré aussi, que les furyldiarylcabinols de formule générale :



possèdent des propriétés halochromes, plus marquées que les triarylcabinols, en donnant des colorations jaunes ou violettes.

On sait aussi que des nombreuses combinaisons organiques

(9) BAUER, *loc. cit.*

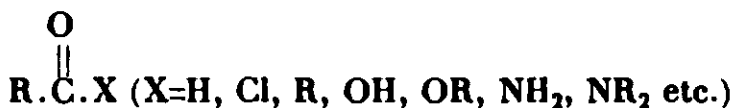
(10) SHIBATA, *C. R.*, 1909, p. 1233.

(11) BAUER, *loc. cit.*

(1) R. KEHRMANN, *M.*, 1919, 40, 205; *M.*, 1922, 43, 231.

(2) N. MAXIM et S. POPESCU, *Bull. Soc. Chim. de Roumanie*, 1934, 16, 89.

(aldéhydes, cétones, acides, chlorure-acides, anhydrides, amides, etc., etc.) de formule générale :

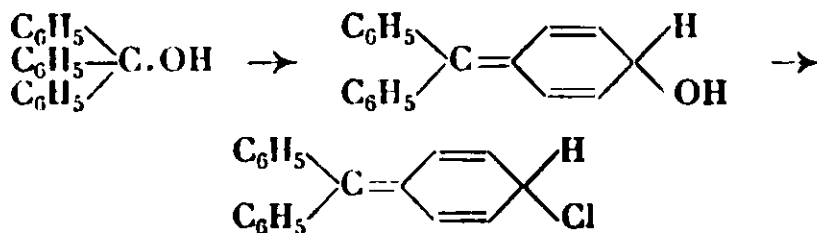


présentent le phénomène de l'halochromie, pouvant donner des combinaisons colorées avec les acides chlorhydrique, sulfurique, perchlorique, trichloracétique, etc., et avec les sels minéraux,

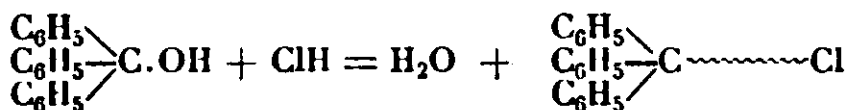


De nombreux savants, parmi lesquels Kehrman et Wentzel (3), Bayer et Villiger (4), Hantzsch (5), H. Kaufmann (6), P. Pfeiffer (7), N. Maxim (8), etc., ont émis diverses hypothèses, pour expliquer le phénomène de l'halochromie.

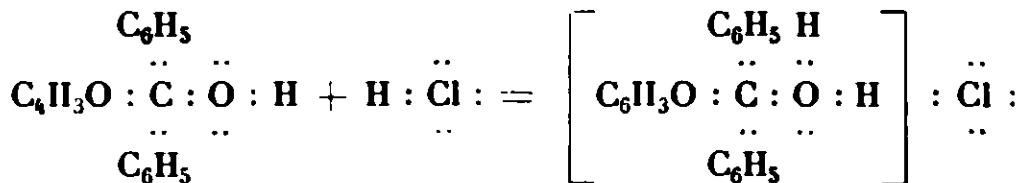
Kehrman et Wentzel, ont admis, pour les triarycarbinols, un phénomène de tautomérie, qui conduit à des sels de structure quinoldique :



Bayer et Villiger ont considéré que la coloration n'est pas due à une structure quinoldique, mais à une structure « quinocar-bonium ».



N. Maxim et S. Popescu en constatant par voie spectrographique, un changement de structure des furyldiarycarbinols, ont supposé qu'il y a la formation d'une vraie combinaison, entre le carbinol et l'acide, qui peut être ainsi interprétée par la théorie électronique :



(3) KEHRMANN et WENTZEL, *B.*, 1902, 34, 3815.

(4) BAYER et VILLIGER, *B.*, 1902, 35, 1195, 3015.

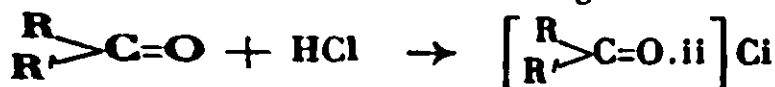
(5) HANTZSCH, *B.*, 1919, 52, 509.

(6) H. KAUFMANN, *B.*, 1913, 46, 3788 et *B.*, 1919, 52, 192.

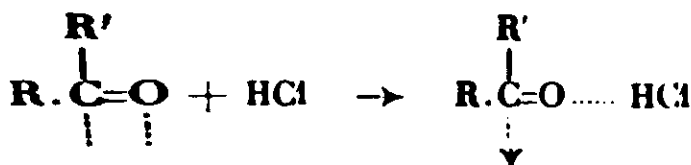
(7) P. PFEIFFER, *Org. Moleküverbindungen*, 2 Aufl., 1927, p. 85.

(8) N. MAXIM, *Bull. Soc. Chim. de Roumanie*, 1934, 16, 89.

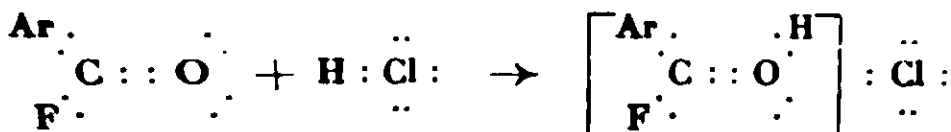
Dans le cas des cétones, Hantzsch (9) suppose la formation d'un complexe ayant l'indice de coordination égale à trois :



P. Pfeiffer (10) a interprété le phénomène d'halochromie pour les cétones, en supposant la formation d'une combinaison moléculaire, par l'union des valences supplémentaires :

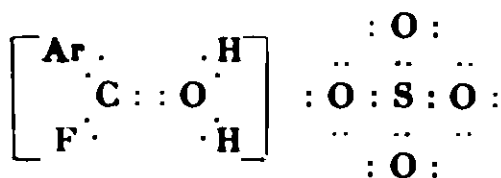


N. Maxim et S. Popescu (11) expliquent la formation des combinaisons colorées pour les cétones furaniques, en appliquant la théorie électronique, de la même façon que pour les furyldiarylcarbinols :



Ar étant un radical aromatique et F un radical à noyau furanique.

Dans le cas de l'acide sulfurique, la combinaison halochrome, doit avoir la structure suivante :



La cause de la coloration est dans ce cas, la présence des liaisons polaires, comme dans le cas des spiranes (12) et des autres combinaisons colorées supposées être de structure polaire.

De nombreux travaux ont été effectués dans la série aromatique sur les propriétés halochromes des carbinols et de cétones possédant des doubles liaisons conjuguées.

Dans la série hétérocyclique, le seul travail systématique a été celui effectué par N. Maxim et S. Popescu (13), sur les carbinols et les cétones furaniques à une seule double liaison éthylenique conjuguée.

En effectuant le présent travail, sur les propriétés halochromes des cétones furaniques à deux doubles liaisons conjuguées, nous avons complété le travail de N. Maxim et S. Popescu, pour mieux préciser l'influence des doubles liaisons éthyleniques, du noyau

(9) *Loc. cit.*

(10) *Loc. cit.*

(11) *Loc. cit.*

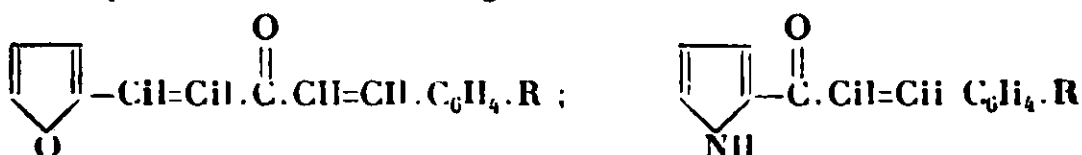
(12) W. DITTEY et H. DITCHER, *J. prakt. Chem.*, 1935, 144, 1-30. — C. V. GAZZONCHI, *Bull. Soc. Chim. France* (5), t. 3, p. 1355.

(13) *Loc. cit.*

furanique et de la nature et la position des substituants dans le noyau aromatique, relativement à l'apparition et au déplacement des bandes d'absorption.

Enfin, en étudiant les cétones à noyau pyrrolique, possédant une double liaison conjuguée, nous avons établi d'une part, l'influence de la nature et de la position des substituants dans le noyau aromatique, sur la coloration, l'apparition des nouvelles bandes et le déplacement des bandes d'absorption.

Les cétones furaniques à deux doubles liaisons éthyléniques conjuguées et les cétones pyrroliques à une seule double liaison éthylénique conjuguée, qui nous ont servi comme matière première correspondent aux formules générales :



Les méthodes de préparation de ces cétones, ont été déjà décrites (14).

*Étude halochromique qualitative des cétones-furaniques
à deux doubles liaisons conjuguées.*

L'étude qualitative de ces cétones a été faite de la manière suivante :

On utilise des tubes à essais, où l'on introduit soit 10 cm³ d'acide chlorhydrique, soit 10 cm³ d'acide sulfurique concentrée. Dans chaque tube à essais, on introduit ensuite 0.001 g. de cétone, et on agite le tube, pour obtenir une solution claire.

Les colorations obtenues, pour les cétones furaniques à deux doubles liaisons conjuguées, sont indiquées dans le tableau suivant :

TABLEAU I.

Substance	Couleur de la substance	Dans l'acide sulfurique	Dans l'acide chlorhydrique
1. Furylidène-anisylidène-acétone $\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$	Jaune	Rouge foncée	Rouge
2. Furylidène-pipéridylidène-acétone $\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_4\text{H}_8(\text{O}_2\text{CH}_2)$	Jaune	Violette foncée	Rouge foncée
3. Furylidène- <i>m</i> -nitrobenzylidène-acétone $\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 (m)$	Jaune	Orange	Orange
4. Furylidène- <i>p</i> -nitrobenzylidène-acétone $\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 (p)$	Jaune	Rouge carmin	Orange
5. Furylidène- <i>o</i> -nitrobenzylidène-acétone $\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 (o)$	Jaune	Orange	Jaune
6. Furylidène- <i>o</i> -chlorobenzylidène-acétone $\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl} (o)$	Jaune	Rouge	Orange
7. Furylidène- <i>p</i> -méthylbenzylidène-acétone $\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 (p)$	Jaune foncée	Rouge foncée	Orange
8. Furylidène- <i>p</i> -diméthylaminobenzylidène-acétone $\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 (p)$	Rouge carmin	Orange	Orange

(14) N. MAXIM et I. COPUZEANU, *Bull. Soc. Chim. de Roumanie*, 1934, 16, 117. — N. MAXIM et I. COPUZEANU, *Bull. Soc. Chim. de France* (5), 1936, 3, 2251.

On voit que les colorations des cétones, en solution sulfurique ou chlorhydrique, sont jaunes, oranges, rouges ou violettes.

La nature et la position du substituant dans le noyau aromatique, ne modifie pas profondément la coloration de la solution. Seuls le radical méthoxy (OCH_3) et le radical ($\text{O}_2(\text{H}_2)$), provoquent des modifications importantes; la coloration virant vers le rouge ou le violet.

En faisant passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux sec, dans les solutions des cétones dans le benzène anhydre, on obtient des combinaisons colorées rouge-violettes plus ou moins foncées. L'analyse de ces combinaisons moléculaires n'a pu être faite, à cause de leur facile décomposition à l'air. L'acide chlorhydrique se dégage très facilement au contact de l'air et la coloration disparaît aussitôt.

En comparant le tableau précédent, avec le tableau établi par N. Maxim et S. Popescu (15), pour les cétones furaniques à une seule double liaison éthylénique, on voit facilement que la présence d'une deuxième double liaison dans la molécule des cétones au noyau furanique, modifie profondément les propriétés halochromiques, en faisant varier la coloration, du jaune vers le rouge ou même le violet.

Étude halochromique qualitative des cétones pyrroliques à une seule double liaison conjuguée.

En étudiant de la même façon, les cétones pyrroliques à une seule double liaison conjuguée, nous avons établi le tableau suivant, où l'on voit leurs colorations propres et les couleurs obtenues par leur dissolution, dans l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique concentrés.

TABLEAU II.

Substance	Couleur de la substance	Dans l'acide sulfurique	Dans l'acide chlorhydrique
1. <i>p</i> -méthylbenzylidène-(méthylpyrrylcétone) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ (<i>p</i>)	Jaune	Jaune	Jaune
2. <i>o</i> -chlorobenzylidène-(méthylpyrrylcétone) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ (<i>o</i>)	Jaune	Jaune	Jaune
3. <i>p</i> -méthoxybenzylidène-(méthylpyrrylcétone) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ (<i>p</i>)	Jaune	Jaune	Jaune foncée
4. <i>m</i> -nitrobenzylidène-(méthylpyrrylcétone) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ (<i>m</i>)	Jaune	Jaune	Jaune
5. <i>p</i> -nitrobenzylidène-(méthylpyrrylcétone) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ (<i>p</i>)	Jaune	Jaune	Jaune
6. <i>p</i> -diméthylaminobenzylidène-(méthylpyrrylcétone) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (<i>p</i>)	Orange	Jaune	Jaune
7. Piperonylidène-(méthylpyrrylcétone) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2$ (<i>o</i> , <i>o</i>)	Jaune	Rouge foncée	Rouge
8. Benzylidène-(méthylpyrrylcétone) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	Jaune	Jaune orangée	Jaune
9. Furfylidène-(méthylpyrrylcétone) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{O}$	Jaune	Rouge foncée	Orange

On voit que le noyau pyrrolique n'a presque aucune influence sur la coloration, en milieu sulfurique ou chlorhydrique, tandis que le noyau furanique modifie profondément la coloration, ayant des propriétés halochromiques beaucoup plus marquées.

En effet, la furylidène-(méthylpyrrylcétone), qui possède un noyau furanique, donne des colorations rouges ou oranges, tandis que les autres cétones, excepté la *p*-méthoxybenzylidène-méthylpyrrylcétone et la pipéronylidène-méthylpyrrylcétone, ont presque la même coloration en milieu sulfurique et chlorhydrique qu'à l'état solide. Les groupements méthoxy (OCH_3) et (O_2CH_2) possèdent le même effet halochrome que pour les cétones furaniques à deux doubles liaisons conjuguées.

Spectres d'absorption des cétones furaniques à deux doubles liaisons conjuguées et des cétones pyrroliques à une seule double liaison conjuguée.

On a fait l'étude spectrographique, en milieu chloroformique, sulfurique et chlorhydrique, pour établir les modifications profondes, provoquées par ces deux acides concentrés, le chloroforme étant un solvant indifférent.

Le nombre et la position des bandes d'absorption observées, sont fixées dans les deux tableaux suivants :

TABLEAU III.

Substance	Solution chloroforme	Solution SO_3H_2	Solution ClH
1. Furylidène-anisylidène-acétone.	3650 Å — —	4900 Å 2950 2750	5500 Å 4000 3200
2. Furylidène-pipéronylidène-acétone.	2750 Å — —	4500 Å	5500 Å 4200 3250
3. Furylidène- <i>m</i> -nitrobenzylidène-acétone.	3600 Å — —	4900 Å 3600 3000	5080 Å 3800 3100
4. Furylidène- <i>p</i> -diméthylamino-benzylidène-acétone.	4400 Å 3350 —	5100 Å 3800 3050	5080 Å 3800 3000
5. <i>p</i> -méthoxy-benzylidène-(méthylpyrrylcétone).	3500 Å — —	4600 Å 3300 2700	4650 Å 3420 2800
6. <i>p</i> -diméthylamino-benzylidène-(méthylpyrrylcétone).	4050 Å 3250 —	4050 Å 3200 2600	4000 Å 2600 —
7. Pipéronylidène-(méthylpyrrylcétone).	3600 Å — —	4850 Å 3300 2700	4900 Å 3500 2800
8. Furylidène-(méthylpyrrylcétone).	3450 Å — — —	5100 Å 4600 3400 2800	4800 Å 3500 2750 —

En étudiant ces deux tableaux, on constate que le déplacement de la première bande, quand on remplace le chloroforme par l'acide

TABLEAU IV.

Substance	Solution CHCl ₃	Solution SO ₂ H ₂
1. Furylidène- <i>p</i> -nitrobenzylidène-acétone.	3400 Å —	4900 Å 3350 —
2. Furylidène- <i>o</i> -nitrobenzylidène-acétone.	3580 Å — —	4900 Å 3500 2750
3. Furylidène- <i>o</i> -chlorobenzylidène-acétone.	3500 Å — —	4900 Å 3750 3100
4. Furylidène- <i>p</i> -méthylbenzylidène-acétone.	3580 Å — —	4900 Å 3800 3150
5. <i>p</i> -méthylbenzylidène (méthylpyrrylcétone).	3400 Å — —	4600 Å 3300 2650
6. <i>o</i> -chlorobenzylidène-(méthylpyrrylcétone).	3300 Å — —	4200 Å 3300 2600
7. <i>m</i> -nitrobenzylidène-(méthylpyrrylcétone).	3400 Å 2800 —	4100 Å 3200 —
8. <i>p</i> -nitrobenzylidène-(méthylpyrrylcétone).	3400 Å — —	4050 Å 2900 2600
9. Benzylidène-(méthylpyrrylcétone).	2300 Å — —	4400 Å 3300 2600

sulfarique ou chlorhydrique, est assez grand, pouvant dépasser quelquefois 1500 Å.

En même temps, le nombre des bandes d'absorption devient assez grand, pouvant dépasser le double ou même le triple du nombre des bandes trouvées dans le chloroforme.

Les substituants et leur position dans le noyau aromatique, ne provoquent pas des modifications assez marquées dans le spectre d'absorption. Seuls les groupements $-OCH_3$, O_2CH_2 et $-N(CH_3)_2$ provoquent des modifications appréciables dans le nombre et la position des bandes d'absorption.

La double liaison éthylénique et le noyau furanique, provoquent un déplacement des bandes d'absorption de quelques centaines d'Angstroms. Le noyau pyrrolique n'a aucune influence sur le spectre d'absorption.

(Université de Bucarest. [Roumanie.])

N° 8. — Etude de l'action de l'acide azoteux sur les solutions d'iodure de potassium; par Maurice DODÉ.

(20.9.1937.)

L'oxydation des iodures par l'acide azoteux, en présence d'un acide fort est, on le sait, un phénomène des plus classiques. Il n'en est pas moins vrai que l'on n'avait jamais étudié l'action propre de l'acide azoteux sur l'iodure de potassium dissous.

A priori, deux réactions paraissaient possibles, l'une donnant naissance à du nitrite de potassium, l'autre à de la potasse. Les essais effectués montrent que la première réaction a seule lieu et que l'équation :



représente convenablement le phénomène. Alors que l'action de l'acide azoteux sur l'acide iodhydrique est pratiquement instantanée, la réaction précédente n'est complète qu'au bout de plusieurs heures.

L'action de l'acide azoteux sur l'acide iodhydrique, ou ce qui revient au même celle des nitrites sur les iodures en présence d'un acide fort, est un phénomène connu depuis bien longtemps. Mais si l'étude de la réaction :



a déjà fait l'objet d'un nombre considérable de mémoires, on n'a pas encore examiné comment l'acide azoteux réagit sur l'iodure de potassium dissous.

Or, on peut imaginer que l'acidification par un acide fort (ClH , SO_4H_2) d'une solution contenant à la fois du nitrite et de l'iodure de potassium conduit à la réaction (1) de deux façons distinctes, lesquelles entraînent, pour l'action de l'acide azoteux sur l'iodure dissous, deux possibilités très différentes l'une de l'autre, et entre lesquelles les faits actuellement connus ne permettent pas de choisir.

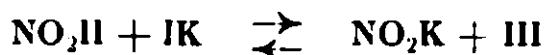
Si l'on admet en effet que l'acide fort déplace tout d'abord l'acide iodhydrique :



puis que celui-ci attaque ensuite l'acide azoteux :



l'action de l'acide azoteux seul sur l'iodure de potassium dissous résultera de la superposition des deux réactions :



ce qui fournira la réaction globale :

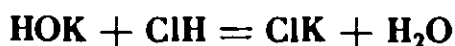


qui libère un atome d'iode par molécule de nitrite formée.

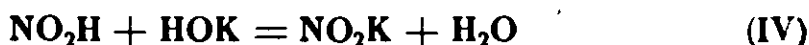
Si l'on suppose au contraire que l'acide azoteux réagit d'abord sur l'iodure :



puis que la potasse libérée est ensuite neutralisée par l'acide fort :



on obtient, pour l'action de l'acide azoteux sur l'iodure dissous :

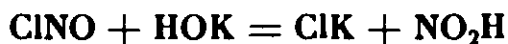


et l'état final du système dépend alors des vitesses relatives des réactions (III) et (IV). Il ne sera le même que précédemment que si la réaction (IV) est beaucoup plus rapide que la réaction (III).

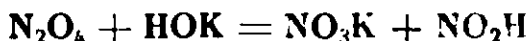
Un certain nombre de faits sont en faveur de l'existence de la réaction globale (II) ; d'autres au contraire conduisent à penser que les réactions (III) et (IV) se superposent.

D'après M. Bobtelsky et D. Kaplan (1) la vitesse de réaction de l'acide azoteux sur l'iodure de potassium dissous, en présence d'acide acétique, est proportionnelle à la concentration en ions H^+ ; on pourrait donc penser *a priori* que la réaction (III) est très lente et qu'en conséquence l'équation (II) représente bien le phénomène total. De plus, j'ai montré précédemment (2) que l'action des oxydes de l'azote sur l'iodure de potassium, en présence ou non d'oxygène, libère toujours un atome d'iode par atome d'azote libéré à l'état de sel, et ceci est tout à fait en faveur de l'existence exclusive de la réaction (II).

Par contre, les expériences de Perret et Perrot (3) montrent que la vitesse de neutralisation de l'acide azoteux est relativement petite. L'hydrolyse du chlorure de nitrosyle par les solutions de potasse :



de même que celle du peroxyde d'azote :



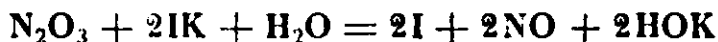
s'accompagne en effet d'un dégagement de nitrosyle qui provient de la décomposition de l'acide azoteux, entre l'instant où cet acide est libéré et celui où il est neutralisé.

(1) M. BOBTELSKY et D. KAPLAN, *Z. anorg. Chem.*, 1930, 189, 231.

(2) Thèse Paris, novembre 1937.

(3) PERRET et PERROT, *C. R.*, 1931, 193, 937.

D'autre part, W. Hansen (4) a cherché à expliquer certaines anomalies observées par lui lors de l'analyse des gaz des chambres de plomb, suivant la méthode de F. Raschig, et il a été conduit à admettre l'existence de réactions analogues à la réaction (III), telle que, par exemple :



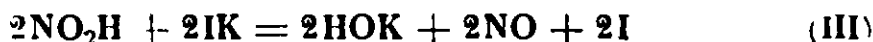
Entin, dans une note déjà ancienne, Cloez (5) signale sans s'y attarder que « l'action de l'air nitreux artificiel sur l'iodure de potassium en solution produit d'abord un composé salin ayant une réaction faiblement alcaline ». Il attribue cette alcalinité au nitrite de potassium formé, mais sans en apporter de preuve, si bien qu'il n'est pas impossible qu'elle soit due en réalité à la présence de petites quantités de potasse.

J'ai effectué à ce sujet les quelques expériences suivantes. Aux erreurs expérimentales près, la totalité de l'acide azoteux réagit suivant la réaction (II).



Expériences réalisées.

L'étude entreprise ayant pour but de définir l'importance relative des deux réactions (II) et (III) :



on voit qu'il suffit en principe de mesurer le volume de nitrosyle dégagé par l'action d'une quantité connue d'acide azoteux sur un excès d'iodure de potassium. Mais l'acide azoteux étant un corps instable, se décomposant spontanément en acide azotique et en nitrosyle :



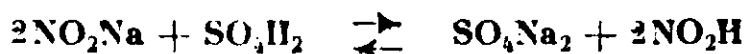
il est nécessaire de tenir compte de cette réaction secondaire qui, sauf quand l'acide azoteux est très dilué, intervient entre le moment où l'on prépare la solution d'acide azoteux et celui où l'on effectue la réaction.

Les solutions d'acide azoteux utilisées au cours des essais qui suivent ont été obtenues par mélange de solutions contenant respectivement quatre équivalents de nitrite de sodium et un équivalent d'acide sulfurique. Cet excès de nitrite assure l'élimination totale de l'acide sulfurique. Comme je l'ai montré en effectuant l'étude thermochimique des nitrites (6), la réaction :

(4) W. HANSEN, *Chem. Z.*, 1928, 52, 830.

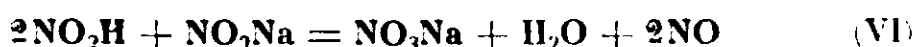
(5) CLOEZ, *C. R.*, 1861, 52, 527.

(6) *Bull. Soc. Chim.*



est en effet équilibrée, et elle peut être considérée comme totale, dans le sens de la libération de l'acide azoteux, lorsque la quantité de nitrite employée est égale au double de la quantité théorique.

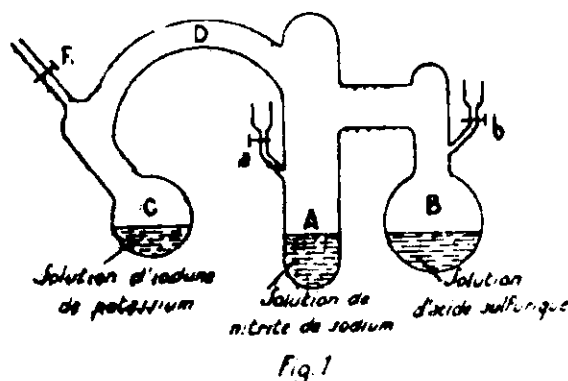
Cet excès de nitrite est d'ailleurs nécessaire pour une autre raison : la réaction (V) donne en effet naissance à un acide fort qu'il est indispensable d'éliminer pour que l'acide azoteux intervienne seul dans l'action sur l'iodure. Dans ces conditions, la réaction (V) conduira à la réaction globale :



et l'on voit qu'il suffira de déterminer le volume de nitrosyle dégagé et la quantité de nitrate formée pour pouvoir calculer les proportions d'acide azoteux réagissant respectivement suivant les équations (II) et (III).

Mode opératoire adopté pour effectuer la réaction.

Afin de limiter le plus possible la décomposition spontanée de l'acide azoteux, il convenait de préparer la solution de cet acide juste au moment de son emploi ; il y avait aussi intérêt à effectuer les expériences à 0°. Enfin, il était en outre nécessaire d'opérer dans le vide, afin de pouvoir recueillir commodément le nitrosyle dégagé et aussi pour se protéger de toute trace d'oxygène. L'appareil représenté schématiquement figure 1 m'a permis de réaliser commodément ces conditions.



Action de l'acide azoteux sur l'iodure de potassium dissous.

Le nitrite de sodium et l'acide sulfurique sont introduits respectivement dans les tubes A et B ; la solution d'iodure est placée en C (a). On refroidit le tout dans la glace fondante, on fait le vide à la trompe à mercure et on ferme le robinet R. On fait alors couler la solution de nitrite dans l'acide sulfurique, tout en agitant modérément. L'inclinaison du tube T permet d'effectuer cette opération sans que la solution d'iodure se mélange aux solutions précédentes.

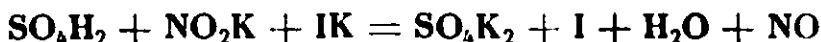
a) Les solutions utilisées doivent être préparées avec de l'eau exempte de gaz carbonique qui, en présence d'iodures, attaque les nitrites avec formation d'iode et de nitrosyle.

On s'assure alors que le vide est toujours à peu près réalisé dans l'appareil, ce qui indique que la décomposition de l'acide azoteux libéré n'est pas par trop importante et, s'il en est ainsi, on mélange les solutions d'iodure de potassium et d'acide azoteux.

Le dégagement de nitrosyle est tumultueux, et la réaction paraît instantanée. Mais ce n'est en réalité qu'une apparence, car si l'on extrait le nitrosyle immédiatement, on observe un déficit très important qui peut atteindre jusqu'à 10 0/0.

Ceci provient de ce que la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration en ions H^+ (1). Dans le cas actuel, cette concentration décroît au fur et à mesure que disparaît l'acide azoteux, et cela d'autant plus que le nitrite de sodium présent provoque une rétrogradation de l'ionisation de cet acide. La fin de la réaction est par suite fort lente, et il est nécessaire, avant de mesurer le volume de nitrosyle dégagé, de s'assurer que la réaction est bien complète. A cet effet, on extrait le nitrosyle formé après un quart d'heure de contact, on recommence l'extraction après une demi-heure, et ainsi de suite jusqu'à ce que tout dégagement gazeux ait cessé. Il faut compter en moyenne que quatre extractions successives sont nécessaires. Il est naturellement indispensable de vérifier la pureté du nitrosyle recueilli, afin d'être certain qu'il n'y a pas eu de fuites au cours de cette longue manipulation.

Il ne reste plus ensuite qu'à doser les nitrates présents dans la solution. Celle-ci pouvant contenir à la fois de l'iode, de l'iodure, du nitrite, du nitrate et de l'iodate de potassium, les nitrates ont été dosés par réduction à l'état d'ammoniac, après destruction des nitrites par action d'un excès d'acide sulfurique, dans le vide :



et extraction complète du nitrosyle ainsi formé (b).

Soient N le nombre de cm^3 d'acide sulfurique $N/10$ utilisé pour la préparation de l'acide azoteux, V le volume en cm^3 de nitrosyle recueilli (sec, à 0° sous 760) et n le nombre de cm^3 d'acide $N/10$ neutralisé par l'ammoniac provenant de la réduction des nitrates.

D'après l'équation (VI), la quantité d'acide azoteux disparue par décomposition spontanée, exprimée en cm^3 de solution $N/10$ est de $2n$, en sorte que $N - 2n$ représente l'acide azoteux réagissant réellement sur l'iodure. Le volume de nitrosyle dégagé par la réaction secondaire (VI) est de $\frac{22400 \times 2 \times n}{10000} \text{ cm}^3$, et le volume de nitro-

syle provenant réellement des réactions (II) et (III) est évidemment $(V - 2,24 < 2n)$. Si l'on désigne alors par X la quantité pour cent d'acide azoteux ayant réagi suivant l'équation (III), on obtient :

$$V - 2,24 < 2n = \frac{22.400 \times 2}{10.000 \times 2} (N - 2n) \frac{X}{100} + \frac{22.400}{10.000 \times 2} (N - 2n) \frac{100 - X}{100}$$

(b) Pour le mode opératoire voir Doné. Thèse, Paris, novembre 1937.

ce qui donne pour X :

$$X = 100 \frac{0,893 V - N - 2n}{N - 2n}$$

Les résultats ainsi obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

Ac. sulfurique introduit en cm ³	soient acide N/10 N	Volume de nitrosyle recueilli (cm ³ , 0-760) V	cm ³ d'acide N/10 neutra- lisé par NH ₃ du dosage des nitrates n	Concentr. de la solution d'acide azoteux obtenue	Acide azoteux ayant réagi suivant la réaction	
					(formation de potasse) X = 100 $\frac{0,893 V - N - 2n}{N - 2n}$	(formation de nitrite) (100 - X)
40 N/20	20	22,50	Néant	N/40	0,5	99,5
20 N/10	20	22,60	Traces (0,05)	N/20	0,5	99,5
20 N/10	20	22,65	environ 0,10	N/20	0	100
10 N/2	50	57,90	0,75	N/5	0,4	99,6
10 N/2	50	57,50	0,60	N/5	0,3	99,7
5 N	50	69,30	5,80	N/2	0,7	99,3

On voit immédiatement qu'aux erreurs expérimentales près, l'acide azoteux réagit uniquement suivant l'équation :



qui libère un atome d'iode par un atome d'azote fixé à l'état de sel. L'équivalence analytique $\text{NO}_2 = \text{I}$ (c) se retrouve donc encore dans ce cas.

L'alcalinité observée par Cloez (5) lors de l'action de l'acide azoteux sur l'iodure de potassium dissous peut s'expliquer en admettant que ce savant utilisait le tournesol comme indicateur, réactif vis-à-vis duquel les nitrites sont effectivement alcalins (d).

Quant aux observations de Hansen (4) je montrerai dans un prochain mémoire comment on peut en rendre compte.

(Paris, Collège de France).

N° 9. — Recherches sur la présence et la répartition du bore dans les gisements de sels potassiques d'Alsace ; par M. Gabriel BERTRAND.

(21.9.1937.)

Le bore existe en petite quantité dans les eaux marines. Sa présence a été signalée par Forchhammer en 1864 (1). Quelques années plus tard, en 1877, Dieulafait a essayé de le doser : en examinant à la flamme une eau-mère très concentrée de marais salant, il a estimé que la quantité de métalloïde contenue dans l'eau de mer naturelle de la Méditerranée devait être au minimum de deux décigrammes par mètre cube (2).

Nous avons trouvé, Agulhon et moi, en 1914, à l'aide d'une méthode personnelle beaucoup plus exacte, 56 mg³ d'acide borique

(c) Voir (2).

(d) On sait que ce réactif était couramment employé à cette époque.

(BO_3H_3) par litre d'eau de la Méditerranée, ce qui correspond à 9,85 g. de bore par mètre cube (3). Beaucoup plus récemment, en 1934, V. M. Goldschmidt et Cl. Peters, par la mesure spectrale de l'intensité des raies produites dans un arc à électrodes de cuivre, ont évalué la teneur en anhydride borique (B_2O_3) de l'eau de l'Atlantique à environ 30 g. par mètre cube, chiffre correspondant à 9,3 g. de métalloïde, en accord aussi bon que possible avec le nôtre, vu la méthode employée (4).

Les dépôts de sel gemme, les dépôts de sels potassiques et magnésiens comme ceux de Stassfurt et d'Alsace, devant provenir de l'évaporation d'eau de mer aux temps géologiques, il est probable qu'ils ont dû retenir des proportions de bore plus ou moins grandes, suivant le degré de concentration de la liqueur salée dans laquelle ils ont pris naissance. Certains de ces dépôts sont exploités comme engrais. D'autre part, le bore doit être considéré aujourd'hui comme un élément constitutif de la matière végétale (5). Ces considérations m'ont conduit à rechercher dans quelle proportion le bore pouvait exister dans nos gisements potassiques de l'Est (6).

Grâce à l'obligeance de la direction des Services scientifique et agricole de la Société des Potasses d'Alsace, que je suis heureux de remercier ici, j'ai pu disposer de deux séries de blocs qui, mis bout à bout, représentaient : la première, une tranche verticale complète de la couche supérieure de sylvinite (7) exploitée dans la mine Amélie, la seconde, une tranche également complète de la couche inférieure du même minéral exploitée dans la mine Joseph Else.

Ces tranches ou couches de sylvinite sont formées par la superposition de plusieurs dépôts salins, d'épaisseurs très différentes, allant de quelques centimètres à plus d'un mètre, séparés par de minces feuillets d'argile grise. La couche de la mine Amélie comportait seulement 3 dépôts de cette sorte, tandis qu'il y en avait 28 dans la couche Joseph Else. J'ajouterai que la couleur des dépôts salins était loin d'être uniforme : le plus souvent nulle ou blanc gris, elle était parfois franchement grise, parfois rosée ou même rouge ; elle variait, en outre, non seulement d'un dépôt à un autre, mais aussi suivant la hauteur dans le même dépôt.

Pour les analyses, des prélèvements ont été faits à diverses hauteurs, dans l'épaisseur même des blocs afin d'éviter les souillures de la surface, et la technique de dosage suivante a été utilisée.

500 milligrammes de sels en poudre fine tirés d'un prélèvement ont été mis dans une capsule de platine avec quelques centimètres cubes d'eau pure pour dissoudre ce qui était soluble : on a ajouté de 3 à 5 gouttes de HONa normale pure et on a évaporé au bain-marie. On a chauffé ensuite au rouge naissant, pour volatiliser ou charbonner les matières organiques.

Le résidu refroidi a été finement pulvérisé dans la capsule même avec un pilou d'agate et introduit dans le ballon de l'appareil distillatoire. On s'est servi de la solution d'acide phosphorique (5 cent. cubes) et de l'alcool méthylique (20 cent. cubes) dans cette partie des opérations de manière à ne pas perdre de parcelle du résidu salin.

Après une première distillation, on a procédé à une seconde de lavage avec seulement 10 cent. cub. d'alcool méthylique.

Le distillat, recueilli directement dans une capsule de platine contenant 5 gouttes de HONa normale pure a été évaporé à sec au bain-marie.

Enfin, on a repris le résidu de l'évaporation par 1/2 cent. cub. d'eau, acidulé avec 4 gouttes de ClH décanormal (gouttes égales à celles de la soude), transvasé dans une petite éprouvette jaugée à au cent. cub. et demi, amené au trait avec l'eau de lavage et procédé à l'examen au papier de curcuma, en observant les détails autrefois décrits en collaboration avec Agulboa (8).

Huit échantillons de sels ont été prélevés dans la couche Amélie et autant dans la couche Joseph Else, les uns aux dépens de zones incolores, les autres de zones diversement colorées. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Mine Amélie

Hauteur des prélèvements (*)	Couleur des zones	Bore en mg. par kilog.
environ 20 cm.	incolore	3
— 25	—	1,5
— 50	—	1
— 100	—	1
— 115	—	1
— 133	rose	2
— 145	rouge	5
156-157	grise	20

Mine Joseph Else

Hauteur des prélèvements	Couleur des zones	Bore en mg. par kilog.
2 1/2-5	rouge	6
4-6	rose	1
environ 315	rouge	1,5
— 320	incolore	1,5
— 375	rouge	3
— 390	incolore	2
— 396	rose	1,5
398-399	grise	10

(*) Comptée à partir du bas de la couche.

Une première différence s'impose à l'observation quand on compare ces résultats entre eux : celle qui existe entre les deux zones grises (156-157 Amélie et 398-399 Joseph Else), situées au voisinage de l'argile limitant vers le haut (toit de mine) les couches de sylvinite, d'une part, et les zones dont l'ensemble constitue la masse presque totale de ces couches, d'autre part.

Les zones grises supérieures, en contact avec de l'argile et probablement même colorées par la présence d'une quantité notable de celle-ci, sont beaucoup plus riches en bore que les autres : 10 et 20 mg. par kilog. au lieu d'un à six.

Cette différence m'a amené à déterminer le bore dans les enduits d'argile encore fixés aux faces supérieures et inférieures des couches de sylvinite et aussi dans quelques uns des feuillets argileux intermédiaires. La détermination a été faite sur 0,200 g. de substance, séparée aussi bien que possible de la masse saline à laquelle elle adhérerait parfois fortement, et selon la technique rappelée plus haut. Voici les chiffres trouvés :

Mine Amélie

Emplacements des feuillets	Bore en mg. par kilog.
à la face infér. de la couche	500
à la hauteur de 112 cm.	250
à la hauteur de 120 cm.	100
à la face supér. de la couche	150

Mine Joseph Else

Emplacements des feuillets	Bore en mg. par kilog.
à la face infér. de la couche	50
à la hauteur de 321 cm.	100
à la hauteur de 282 cm.	200
à la hauteur de 317 cm.	50
à la face supér. de la couche	250

Ainsi, l'argile adhérent aux faces inférieures et supérieures des couches de sylvinite, celle aussi qui sépare les divers dépôts salins dont ces couches sont formées, renferme des quantités relativement très fortes de bore (9).

A la lumière de cette constatation, il devient facile d'interpréter les résultats obtenus par le dosage du métalloïde dans la sylvinite d'Alsace :

1° Les zones incolores ou faiblement colorées, dont l'ensemble constitue la masse principale des couches salines, ne renfermeraient que d'un à deux milligrammes de bore par kilog., c'est-à-dire d'un à deux grammes par tonne ;

2° Les zones fortement colorées en gris ou en rouge auraient une teneur d'autant plus forte qu'elles contiendraient une plus grande quantité de matière colorante ; on y trouverait de 2 à 6 mg. de bore par kilog ;

3° Enfin, les minces zones de sels en contact avec les dépôts argileux renfermeraient, probablement en raison de cette proximité, une proportion plus élevée encore du métalloïde.

Quant à l'argile, elle serait d'une richesse telle que sa teneur en bore pourrait atteindre plusieurs centaines de fois celle du minéral alcalin dont elle souligne les dépôts successifs.

Au point de vue de la fabrication rationnelle des engrais, les résultats et les observations que je viens d'exposer pourront servir de guide à la réalisation de mélanges renfermant des quantités relatives de potassium et de bore conformes aux besoins des plantes cultivées

BIBLIOGRAPHIE.

(1) FORCEHAMMER, *Philosophical Transactions of the royal Soc.*, partie I, 1865, 155, 203.

(2) *Ann. Chim. Phys.* (5), 1877, 12, 318.

(3) *Bull. Soc. Chim.* (4), 1914, 15, en note au bas de la page 293.

(4) *Nachrichten von der Gesells. Wissensch. Göttingen*, 4^e partie, 1931, p. 402 et 528.

(5) Voir notamment : Gabriel BEHTHAND, *C. R. Ac. d'Agricult.*, 1935 21, 983 et 1039.

(6) En analysant le résidu insoluble dans l'eau de divers sels des mines de Stassfurt, de Vienenburg et de Ascherlebes, W. Biltz et B. Marcus n'ont pas trouvé d'acide borique dans un échantillon de kainite, dans un de polyhalite, un de sylvine, un de sylvinite et trois de carnallite ; par contre, ils ont dosé (calculé en B_2O_3) de 0,010 à 0,047 0/0 dans quatre échantillons de kieserite, de 0,010 à 0,201 dans neuf de carnallite, 0,102 et 0,158 dans deux de sel gemme. Mais ils ont négligé l'acide borique qui pouvait exister dans la partie soluble (*Z. anorg. Chem.*, 1911, 72, 302).

(7) Mélange en proportions variées de chlorures de potassium et de sodium. Voir à ce sujet : Cam. Horst, Note sur la composition de la sylvinite (*Bail. Soc. Ind. Mulhouse*, 1924, 90, 497).

(8) AGULHON, *Bail. Soc. Chim.* (4), 1914, 15, 197.

(9) Encore certains des prélèvements analysés étaient-ils mélangés de sylvinite. Ces résultats sont à rapprocher de ceux qui ont été publiés

par Goldschmidt et Peters, d'après lesquels les sédiments argileux marins renfermeraient beaucoup plus de bore que les granites et nombre de roches d'origine volcanique (*Nachr. Gesells. Wiss. Göttingen* cités plus haut) et de ceux de W. Biltz et E. Marcus qui ont dosé jusqu'à 0,40 0/0 de B_2O_3 dans des argiles retirées des sels de Stassfurt (*loc. cit.*).

N° 10. — Les cacodylates de zinc. II. Étude cristallographique du cacodylate de zinc à 7 molécules d'eau; par R. TIOLLAIS et L. BERTHOIS.

(t. 10. 1937.)

Dans une précédente note, les modes de préparation des cacodylates de zinc ont été indiqués (1). Les cristaux formés à la température ordinaire (15°) et répondant à la formule $[(CH_3)_2AsOO]_2Zn, 7OH$, abandonnés dans l'eau mère ont grossi suffisamment pour permettre la mesure des angles de leurs faces, et la détermination de leur système de cristallisation.

Le travail exposé ci-dessous résumera donc pour ce composé les observations goniométriques, la recherche du système cristallin et les calculs des paramètres.

Les cristaux de cacodylate de zinc sont incolores, transparents lorsqu'on les extrait de l'eau mère, ils se ternissent assez rapidement à l'air.

Ils ont la forme de petits prismes à section carrée ou octogonale terminés par une pyramide à quatre pans très surbaissée (*fig. 2*).

Les dimensions varient de 2 à 4 mm. de largeur sur 5 à 9 mm. de longueur.

Ils possèdent un clivage facile suivant g_1 .

Les mesures faites au goniomètre de Wollaston ont donné les résultats suivants :

$m m$	97°	$m d^{1/2}$	54°, 40
$m h^1$	48°, 32	$h^1 d^{1/2}$	60°
$m g^1$	41°, 30	$d^{1/2} b^{1/2}$	52°, 20
$g^1 h^1$	90°	$h^1 b^{1/2}$	68°, 15
$g^1 d^{1/2}$	66°, 30	$b^{1/2} b^{1/2}$	38°, 50
$d^{1/2} d^{1/2}$	47°, 10	$g^1 b^{1/2}$	60°, 35

L'examen de ces résultats montre que malgré les apparences quadratiques du prisme, il est impossible de rapporter ces cristaux au système quadratique puisque l'on a observé $mh_1 = 48°, 32$ et $mg_1 = 41°, 30$.

Les cristaux ne peuvent donc satisfaire qu'à la symétrie monoclinique.

(1) R. TIOLLAIS et M^{lle} H. PERDREAU, *Bull. Soc. Chim.*, 5^e série, t. 4, p. 1896.

Calculs cristallographiques.

On remarque que le cristal ne possède aucune forme dont les pôles se trouvent dans la zone du plan de symétrie.

On doit donc opérer comme suit :

Après avoir choisi la forme m (110) on donne à la seconde le symbole $d^{1/2}$ (111).

Cacodylate de Zinc

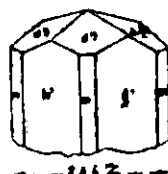
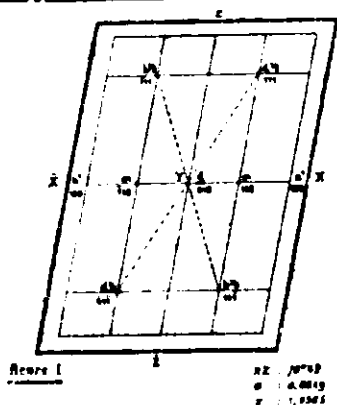


Figure 2

Le triangle sphérique $d^{1/2} Y m$ (fig. 1) où les trois côtés sont connus donnera les angles $d^{1/2} Y m$ et $m d^{1/2} Y$.

Dans le triangle rectiligne $d^{1/2} Y Z$ on connaît :
 $Y d^{1/2} Z = 180^\circ - m d^{1/2} Y$ et $d^{1/2} Y$.

On peut donc calculer $Z Y d^{1/2}$ ce qui permet de connaître $Z X = Z Y d^{1/2} + d^{1/2} Y m$.

Calcul du triangle $d^{1/2} Y m$.

On connaît les trois côtés.

$$Y d^{1/2} = a = 66^\circ, 30'$$

$$m d^{1/2} = b = 50^\circ, 40'$$

$$Y m = c = 41^\circ, 30'$$

On calcule les trois angles par les formules :

$$\text{tang}^2 \frac{1}{2} A = \frac{\sin(S - b) \sin(S - c)}{\sin S \sin(S - a)}$$

$$\text{tang}^2 \frac{1}{2} B = \frac{\sin(S - a) \sin(S - c)}{\sin S \sin(S - b)}$$

$$\text{tang}^2 \frac{1}{2} C = \frac{\sin(S - a) \sin(S - b)}{\sin S \sin(S - c)}$$

dans lesquelles S est le demi-périmètre. Et l'on obtient :

$$A = Y m d^{1/2} = 98^\circ, 32'$$

$$B = d^{1/2} Y m = 56^\circ, 32'$$

$$C = m d^{1/2} Y = 45^\circ, 36'$$

Calcul du triangle rectilatère $d^{1/2} YZ$.

On connaît dans ce triangle :

$$Y d^{1/2} Z = 180^\circ - m d^{1/2} Y = 134^\circ, 24 = A$$

$$d^{1/2} Y = 66^\circ, 30 = b$$

$$YZ = 90^\circ = a$$

De la formule : $\sin B = \frac{\sin b \sin A}{\sin a}$

on tire : $YZ d^{1/2} = 40^\circ, 56$

Calcul de $ZY d^{1/2}$.

On pose :

$$\frac{a + b}{2} = \frac{YZ + d^{1/2} Y}{2} = 78^\circ, 15$$

$$\frac{a - b}{2} = \frac{YZ - d^{1/2} Y}{2} = 11^\circ, 45$$

$$\frac{A + B}{2} = \frac{Y d^{1/2} Z + YZ d^{1/2}}{2} = 87^\circ, 40$$

$$\frac{A - B}{2} = \frac{Y d^{1/2} Z - YZ d^{1/2}}{2} = 46^\circ, 44$$

On a ensuite :

$$\operatorname{tang}_{1/2} ZY d^{1/2} = \cot_{1/2} (A + B) \frac{\cos_{1/2} (a - b)}{\cos_{1/2} (a + b)}$$

$$\text{et } \operatorname{tang}_{1/2} Z d^{1/2} = \operatorname{tang}_{1/2} (a + b) \frac{\cos_{1/2} (A + B)}{\cos_{1/2} (A - B)}$$

d'où on tire :

$$ZY d^{1/2} = 22^\circ, 10$$

$$Z d^{1/2} = 25^\circ, 34$$

On a enfin :

$$ZX = ZY d^{1/2} + d^{1/2} Y_m$$

$$ZX = 22^\circ, 10 + 56^\circ, 32 = 78^\circ, 42$$

CALCUL DES PARAMÈTRES POLAIRES.

1° *Calcul de α .* De la formule :

$$\frac{\alpha}{\sin (ZX - d^{1/2} Y_m)} = \frac{\operatorname{tang} d^{1/2} Y}{\sin ZX}$$

On tire :

$$\alpha = \frac{\operatorname{tang} d^{1/2} Y [\sin (ZX - d^{1/2} Y_m)]}{\sin ZX}$$

on connaît tous les éléments pour calculer cette expression et l'on obtient : $\alpha = 0,8849$.

2° *Calcul de γ* : De la formule :

$$\frac{\gamma}{\sin d^{1/2} Ym} = \frac{\text{tang } d^{1/2} Y}{\sin ZX}$$

On tire :

$$\gamma = \frac{(\text{tang } d^{1/2} Y) (\sin d^{1/2} Ym)}{\sin ZX}$$

On connaît tous les éléments pour calculer cette expression et l'on obtient :

$$\gamma = 1,9565$$

CALCUL DES PARAMÈTRES DU RÉSEAU PRIMITIF.

1° *Forme primitive* :

$$xz = 180^\circ - XZ = 101^\circ 18'$$

2° *Calcul de $\frac{a}{b}$*

La formule générale

$$\frac{a}{b} = \frac{1}{a} \sin YZ \operatorname{cosec} ZX$$

devient ici :

$$\frac{a}{b} = \frac{1}{a} \operatorname{cosec} ZX$$

Tous les éléments sont connus, on en tire aisément

$$\frac{a}{b} = 1,1524$$

3° *Calcul de $\frac{c}{b}$*

La formule générale

$$\frac{c}{b} = \frac{1}{\gamma} \sin XY \operatorname{cosec} ZX$$

devient ici :

$$\frac{c}{b} = \frac{1}{\gamma} \operatorname{cosec} ZX$$

On en tire, connaissant tous les éléments connus précédemment :

$$\frac{c}{b} = 0,5214$$

On a donc pour terminer :

$$a : b : c = 1,1524 : 1 : 0,5214$$

CALCULS INVERSES.

Nous n'exposerons pas tout le détail des calculs inverses mais seulement les trois cas principaux à l'un desquels peuvent se rapporter tous les autres.

Calcul des angles des faces en zone.

1° *Zone XY* : Calcul de mm sur g_1 .

La formule générale :

$$\text{tang PY} = \frac{p}{q} \alpha$$

devient ici :

$$mY = \frac{p}{q} \alpha$$

d'où on tire :

$$mY = 41^{\circ},30$$

et

$$mm \text{ sur } g^1 = 83^{\circ}$$

2° *Zone quelconque* : Calcul de $d^{1/2}$ $d^{1/2}$.

La formule générale :

$$\text{tang PY} = \frac{\sin ZX \left(\frac{p}{q} \alpha \right)}{\sin PYZ}$$

devient ici :

$$\text{tang } d^{1/2}Y = \frac{\sin ZX \left(\frac{p}{q} \alpha \right)}{\sin d^{1/2}YZ} \quad (1)$$

On ne connaît pas $d^{1/2}YZ$, mais on pourra aisément le calculer par la formule :

$$\text{tang } d^{1/2}YZ = \frac{\frac{p}{r} \frac{\alpha}{\gamma} \sin ZX}{1 + \frac{p}{r} \frac{\alpha}{\gamma} \cos ZX}$$

dans laquelle on connaît tous les éléments qui ont été trouvés antérieurement.

Le calcul de cette formule se fait plus rapidement à l'aide de la table d'addition de Gauss.

On obtient ainsi :

$$d^{1/2}YZ = 22^{\circ}10$$

On peut ensuite calculer l'expression (1) dans laquelle tous les éléments sont maintenant connus et l'on obtient :

$$d^{1/2} Y = 86^{\circ}, 30$$

$$d^{1/2} d^{1/2} = 133^{\circ}$$

3° *Angles de deux pôles quelconques* : Calcul de $md^{1/2}$.

La formule générale :

$$\cos PP' = \cos P'Y \cos PY + \sin PY \sin P'Y \cos PYP'$$

devient ici :

$$\cos md^{1/2} = \cos d^{1/2} Y \cos m Y + \sin m Y \sin d^{1/2} Y \cos m Y d^{1/2}$$

Tous les termes sont connus, il est facile d'en tirer

$$md^{1/2} = 125^{\circ}, 20$$

Tableau des angles des faces.

Notation de Lévy	Notation de Miller	Angles	
		mesurés	calculés
$m m$	(110) ($\bar{1}10$)	83°	83°
$m h^1$	(110) (100)	131°, 28	131°, 30
$m g^1$	(110) (010)	138°, 30	138°, 30
$g^1 h^1$	(010) (100)	90°	90°
$g^1 d^{1/2}$	(010) (111)	113°, 30	113°, 30
$d^{1/2} d^{1/2}$	(111) ($\bar{1}11$)	132°, 50	133°
$m d^{1/2}$	(110) (111)	125°, 20	125°, 20
$h^1 d^{1/2}$	(100) (111)	120°	120°, 15
$d^{1/2} h^{1/2}$	(111) ($\bar{1}11$)	127°, 40	128°
$h^1 b^{1/2}$	(100) (111)	111°, 45	111°, 40
$b^{1/2} b^{1/2}$	($\bar{1}11$) (111)	121°, 40	121°
$g^1 b^{1/2}$	(010) ($\bar{1}11$)	119°, 25	119°, 30

En résumé, la mesure directe des angles au goniomètre de Wollaston en concordance avec les calculs inverses montre bien que le cacodylate de zinc à 7 molécules d'eau appartient au système monoclinique. Nous n'avons trouvé qu'une seule forme de cristaux qui est : $m h, g, b^{1/2} d^{1/2}$.

Laboratoire de Chimie générale de
l'Ecole de Médecine et de Pharmacie de Rennes.

N° 11. — Sur la dépolarisation des raies Raman de quelques dérivés alicycliques, par MM. E. CANALS, M. MOUSSERON, L. SOUCHE et P. PEYROT.

(10.10.1937.)

Nous avons préparé toute une série de dérivés alicycliques : carbures cycléniques et époxycyclanes. Le mode de préparation détaillé a été donné par l'un d'entre nous (1). Nous ne donnons ici que quelques renseignements généraux à ce sujet.

Les carbures ont été obtenus en déshydratant les cyclanols tertiaires préparés eux-mêmes en utilisant la réaction de Grignard; les époxycyclanes ont été préparés soit par action de l'hydroxyde de potassium sur les chlorhydrines correspondantes, soit par oxydation directe des cyclènes au moyen de l'acide perbenzoïque.

Nous donnons dans les tableaux suivants l'intensité ainsi que l'état de polarisation des raies Raman caractéristiques de ces composés.

I. — Cyclènes.

Avec le cyclohexène et ses homologues, on constate dans la région 800 que les raies 747 à 850 des dérivés sont dans le même état de polarisation que la raie 825 du cyclohexène, preuve complémentaire d'une commune origine (2). La même remarque peut être faite pour la raie 997. Quant aux raies 1272 et 1431-1462, elles sont dépolarisées dans tous les produits étudiés. Par contre, la raie 1665, raie du groupement $C=C$, est polarisée.

L'étude du cyclopentène et de ses dérivés permet d'aboutir aux mêmes conclusions. L'état de polarisation des raies ne permet pas de distinguer le 1-méthyl- Δ_2 -cyclopentène racémique du 1-méthyl- Δ_2 -cyclopentène inactif par nature. — L'examen des raies du 1-phényl et du 1-benzyl- Δ_1 -cyclohexènes nous a amené à remarquer que les deux raies de la région 1600 (1595 et 1632 pour le phényl — 1609 et 1663 pour le benzyl) sont dans un état de polarisation différent, les raies de fréquence plus faibles étant dépolarisées. Or, J. Cabannes et A. Rousset ont montré que la raie forte 1584 du benzène était dépolarisée, ce qui prouve que les raies 1595 et 1609 appartiennent à la substitution, et les raies 1632 et 1663 au noyau. Cette dernière remarque vient à l'appui des conclusions d'Auwers et Treppmann (3) qui attribuent la formule du 1-benzyl- Δ_1 -cyclohexène au carbure issu de la déshydratation du 1-benzyl-cyclohexanol.

Ces observations nous ont conduit à examiner l'état de polarisation de la raie 1600 du cyclohexadiène, et nous avons pu noter que la raie du groupement $C=C$ de ce composé a une fréquence et une intensité voisines de la raie forte 1584 du benzène et l'état de polarisation de la raie 1655 du cycloène.

(1) L. SOUCHE, Thèse Pharmacien Supérieur, Montpellier, 1937.

(2) E. CANALS, M. MOUSSERON, L. SOUCHE et P. PEYROT, *C. R.*, 1936, 202, 1519, 1939, 2084.

(3) AUWERS et TREPPMANN, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1915, 48, 1207-1226.

Cyclohexène et ses dérivés

Cyclohexène	t-n-Propyl- Δ_1 -cyclohexène	t-Isopropyl- Δ_1 -cyclohexène	t-Butyl- Δ_1 -cyclohexène	1-Phényl- Δ_1 -cyclohexène	1-Benzyl- Δ_1 -cyclohexène	1-Cyclohexyl- Δ_1 -cyclohexène
176 ff D				623 ff D	623 Ff D 747 Ff P	
273 f D	747 Ff P 791 Ff p ^p				786 f p ^p 816 f p ^p 845 Ff p ^p	811 f p ^p 830 f p ^p
306 Ff D		845 Ff p ^p	845 Ff.1 p ^p	845 ff p ^p 928 ff p ^p 966 ff p ^p		
451 ff D				998 F P	1000 F P	995 f p ^p
825 Ff				1039 f P	1034 F p ^p	
967 Ff p ^p	1020 Ff D 1063 ff p ^p 1172 Ff p ^p				1177 Ff p ^p	
1069 Ff p ^p	1215 f D			1238 F p ^p		
1250 Ff D	1267 Ff D			1281 Ff D 1332 ff p ^p		
1272 f D				1430 f D	1434 F D	1443 F.1 D
1342 f p ^p	1430 FF D	1434 FF D	1430 F D	1453 ff D	1453 F D	
1431 F D	1458 F D	1458 F D	1458 Ff D	1595 F D	1609 FF D	
1432 Ff D	1667 F P	1672 FF P	1672 F P	1032 F P	1683 FF P	1686 F P

Epoxy-cyclohexane et ses dérivés

Epoxy- cyclohexane	1-Méthyl- 1,2-époxy- cyclohexane	1-Méthyl- (*) 3,4-époxy- cyclohexane (isomère a)	1-méthyl- (*) 3,4-époxy- cyclohexane (isomère b)	1,4-Diméthyl- 1,2-époxy- cyclohexane	1-Ethyl- 1,2-époxy- cyclohexane	1-M-Propyl- 1,2-époxy- cyclohexane	1-Isopropyl- 1,2-époxy- cyclohexane	1-Butyl- 1,2-époxy- cyclohexane	1-Phenyl- 1,2-époxy- cyclohexane	1-Benzyl- 1,2-époxy- cyclohexane
	680 F I D	742 F I D	747 f D		528 ff p ^p					
				752 Ff p ^p	573 ff D					
					623 ff D				623 Ff D	623 f D
					668 f p ^p					
						663 ff D				
761 Ff p ^p	761 ff (?)	781 F p ^p	781 Ff p ^p		786 Ff p ^p	791 f p ^p	791 Ff p ^p		781 ff p ^p	
840 Ff P	841 F P			835 Ff p ^p	835 f, n, l p ^p	825 f p ^p	845 f p ^p		845 f, n p ^p	840 ff p ^p
						865 f D				
971 Ff D				935 f p ^p	1000 n p ^p	1000 Ff p ^p	1000 Ff p ^p	985 Ff p ^p	1000 F p ^p	1000 F p ^p
1039 F D	1036 F D				1039 Ff D	1039 Ff D	1034 Ff D		1039 Ff D	1039 f D
				1158 ff D	1177 Ff, n D	1167 f, n, l D	1186 f D			
1262 F D	1262 f D	1262 F D	1262 Ff D	1267 f D	1262 f D	1215 Ff D	1262 f D	1262 f, n D	1267 f, n D	1267 l, f, n D
					1370 f, n, l p ^p	1365 ff, n p ^p				
1425 Ff D	1425 Ff D	1430 Ff D	1425 Ff D	1430 Ff D	1430 Ff D	1430 Ff D	1430 Ff D	1430 Ff D	1430 Ff D	1430 f D
1448 Ff D	1462 Ff D	1462 Ff D	1462 Ff D	1458 Ff D	1462 Ff D	1458 Ff D	1458 Ff D	1458 Ff D	1458 Ff D	1458 f D
									1604 Ff D	1609 Ff D

(*) Les deux isomères a et b ont été préparés par R. CHANIER Thèse Sciences, Montpellier p. 69. Cet auteur pense que ce sont les deux isomères prévus par la théorie.

Epoxycyclopentane et dérivés

Epoxycyclo- pentane	1-Méthyl-1,2- époxycyclo- pentane	1-Méthyl-2,3- époxycyclo- pentane	1-Méthyl-3,4- époxycyclo- pentane (*)	1-Ethyl-1,2- époxycyclo- pentane	1-π-Propyl-1,2- époxycyclo- pentane	1-Isopropyl-1,2- époxycyclo- pentane
643 f D	578 f p ^p					
	683 f, n p ^p	683 ff p ^p	643 ff p ^p 680 ff D	648 f p ^p 680 f p ^p		683 f, n, l D
801 f, n D		801 f P	801, f, n, l p ^p			
845 Ff D	840 f, n D			855 Ff D	840 f, n p (?)	850 f D
894 F P	884 F P	889 f, n, l p ^p	879 F P	884 F p ^p	889 Ff P	894 f p ^p
942 Ff p ^p		995 Ff p ^p			1000 Ff P	995 p ^p
1024 Ff D	1029 Ff D		1029 Ff D	1024 Ff D	1034 Ff D	1034 Ff, n D
1368 Ff P		1115 n P				
		1397 ff, n P				
1444 Ff D	1425 Ff D	1439 Ff D	1434 Ff D	1430 F D	1434 Ff D	1430 Ff D
	1453 Ff, l D	1453 Ff, l, D	1462 Ff, l D	1453 Ff D	1488 Ff, l D	1453 Ff, l, D

... .. l'oxyde a été préparé par oxydation perchlorique du 1. méthyl A₃ cyclopentène.

Dérivés du cyclopentène

1-Méthyl- Δ_2 -cyclopentène (racémique)			1-méthyl- Δ_2 -cyclopentène (inactif par nature) (*)			1-Propyl- Δ_1 -cyclopentène			1-Isopropyl- Δ_1 -cyclopentène		
			570	f	D						
807	ff	p ^P									
						809	ff	p ^P	840	f, ff	P
903	Ff	p ^P	889	Ff, l	p ^P	894	ff	p ^P	904	Ff	p ^P
905	f	p ^P				908	f	p			
			1045	Ff, l	D	1039	Ff, l	D			
1440	F, l	D	1444	F, l	D	1453	Ff	D	1453	Ff	S
1613	FF	P	1652	FF	P	1603	F	P	1634 1686	F Ff	p ^P P

(*) Ce carbure a été décrit par M. GODCHOT, M. MOUSSERON et R. RICHAUD C. R. t. 206 1935, p. 1569.

II. — Epoxycyclanes.

L'examen des raies des époxydes cyclohexaniques montre une grande analogie entre ces divers composés :

La raie de la région 800 est polarisée dans tous les dérivés. Les raies des régions 1000, 1200 et 1400 sont dépolarisées. Des observations analogues avaient été faites à propos des carbures.

Les 1-phényl et 1-benzyl-1.2-époxyecyclohexanes présentent la seule raie de la région 1600, dépolarisée comme celle du benzène, ce qui confirme la remarque faite à propos des cyclènes correspondants.

Avec les époxyecyclopentanes, les raies caractéristiques se retrouvent sensiblement avec le même état de polarisation que celles des époxydes cyclohexaniques.

La mesure de la dépolarisation des raies Raman ne permet pas de constater une différence dans la structure des trois méthyl-époxyecyclopentanes examinés.

Nous avons fait remarquer (1) que, durant la préparation de certains époxydes, il fallait éviter toute distillation à la pression ordinaire ; sans cela, on s'expose à voir apparaître dans le spectre Raman des produits obtenus, deux raies nettes dans les régions 1600 et 1700 indiquant la présence de groupements C=C et C=O par formation de cyclohexadiènes et de cyclohexanones substitués.

Nous avons fait l'étude de la dépolarisation de la raie 1600 de ces composés altérés. Cette raie, due à l'impureté, a même fréquence et même état de polarisation que la raie de liaison C=C du cyclohexadiène (2).

(1) E. CANALS, M. MOUSSERON, L. SOUCHE et P. PEYROT, C. R., 1936, 202, 2084-86.

(2) E. CANALS, M. MOUSSERON, L. SOUCHE et P. PEYROT, Bull. Soc. Chim., (5), 1936, 3, 2198.

N° 12. — Sur le diamagnétisme des solutions diversement colorées d'iode; par M. Clément COURTY.

(19.10.1887.)

Les solutions violettes et brunes d'iode semblent les seules à obéir au point de vue magnétique à la règle d'additivité des mélanges; les rouges et rouges brunes sont en désaccord avec la règle.

Il en résulte des applications intéressantes pour la connaissance de la pureté des solvants.

De nombreux travaux ont été faits sur les solutions d'iode et les diverses colorations qu'elles présentent; et on peut dire que malgré les hypothèses les plus séduisantes, on ne peut pas encore expliquer pourquoi ces solutions diffèrent en couleur.

H. Gautier et G. Charpy (1) les classent en quatre catégories :

1° Solutions violettes données par le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme;

2° Solutions rouges données par le benzène, le bichlorure d'éthylène, le dibromure d'éthylène;

3° Solutions rouges brunes données par le toluène, le bromure d'éthyle, le paraxylène, l'iodure d'éthyle;

4° Solutions brunes données par l'acide acétique, l'éther sulfurique, l'alcool, l'acétone.

Nous avons constaté qu'avec des solvants purs, cette classification était parfaite. Par contre avec des solvants dits « purs » du commerce, il en est tout autrement; pour le sulfure de carbone en particulier, on a des solutions rouges et non violettes.

Le présent travail nous a permis de constater quelques faits qui semblent donner à la classification de Gautier et Charpy une signification profonde en établissant un accord entre les couleurs et les propriétés magnétiques.

Disons tout de suite que l'idée de ce travail s'est précisée après la lecture de la thèse de M. M. Châtelet « Recherches sur l'état de l'iode dans quelques solvants » (10). On y lit en effet : « Il est possible que les études des moments magnétiques dont on se préoccupe beaucoup actuellement permettent d'ouvrir à la la question une voie nouvelle. »

Nous avons essayé d'ouvrir cette voie espérant que d'autres chercheurs voudront faire mieux encore.

Il était intéressant, en effet, de voir si la règle d'additivité des mélanges, relative aux coefficients d'aimantation, s'appliquait aux solutions d'iode; mais cela impliquait une nécessité absolue : avoir de l'iode et des solvants purs.

Préparation de l'iode pur. — On part de l'iode bi-sublimé du commerce qui contient surtout, comme impuretés, l'eau et le chlore. On le dessèche dans le vide sulfurique, puis on le sublime en présence d'iodure de potassium, également desséché dans le vide

(1) H. GAUTIER et G. CHARPY, *C. R.*, 1890, 110, 189.

sulfurique, pour fixer le chlore. Desséché une deuxième fois, on le sublime encore, mais sans iodure de potassium. Enfin, une dernière dessiccation fournit le métalloïde pur.

Ces sublimations se font en chauffant avec une petite flamme l'iode, avec ou sans iodure de potassium, dans un bécher obturé par le fond d'un ballon dans lequel on fait circuler de l'eau froide. On détache ensuite l'iode du fond du ballon avec du papier filtre, sans cendres, et on le conserve en tube scellé.

Ainsi on est à l'abri de toute souillure par le fer, qui fausserait les mesures magnétiques.

Le métalloïde ainsi obtenu nous a donné un coefficient d'aimantation de $-0,366 \cdot 10^{-6}$, valeur déjà trouvée par Pascal (2).

Choix des solvants. — Nous conformant à la classification précédente, nous avons pris huit solvants susceptibles d'une facile purification et possédant des constantes magnétiques permettant de faire des mesures significatives.

En effet soit χ_1 le coefficient d'aimantation du solvant, et χ_2 celui de l'iode: soit m la masse d'iode dissoute dans 100 grammes de solution; si χ_3 est le coefficient d'aimantation de la solution, on doit avoir (règle d'additivité):

$$m\chi_2 + (100 - m)\chi_1 = 100\chi_3 \quad [1]$$

Il suffit que χ_2 diffère de χ_1 de plus de 0,5 0/0 (précision des mesures magnétiques sur les liquides) pour que les mesures aient un sens, ce qui se traduit par la condition:

$$\frac{m(\chi_2 - \chi_1)}{\chi_1} \geq 0,5$$

Si on connaît bien χ_2 et χ_1 cela nécessite une valeur de m telle que:

$$m \geq \frac{\chi_1}{2(\chi_2 - \chi_1)} \quad [2]$$

Il faut donc que le solvant puisse dissoudre des quantités d'iode telles que le pourcentage d'iode de la solution: m , satisfasse à l'inégalité [2].

Notre choix s'est porté sur le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et le sulfure de carbone pour les solutions violettes, le benzène pour les solutions rouges, le toluène pour les solutions rouges brunes, l'éther, l'alcool et la pyridine pour les solutions brunes. Pour tous ces solvants, à l'exception du tétrachlorure de carbone, les conditions ci-dessus sont réalisées.

Purification des solvants. — Nous nous sommes adressés aux liquides les plus purs qu'on trouve dans le commerce, et nous les avons purifiés par distillation fractionnée quelquefois en présence de sodium (toluène, éther) ou après contact avec le sodium (alcool) ou la potasse (pyridine). Tous nous ont alors donné les constantes physiques que l'on trouve dans les tables.

Cependant pour les coefficients d'aimantation, nous avons trouvé quelques écarts avec les valeurs généralement admises pour le sulfure de carbone et le tétrachlorure de carbone en particulier.

SOLUTIONS VIOLETTES. — 1^o Solutions dans le chloroforme. — Nous avons pris le chloroforme pur du commerce, que nous avons distillé. Son coefficient d'aimantation mesuré : — $0,488.10^{-6}$ s'est trouvé en parfait accord avec la valeur donnée par Pascal (2). A la température de l'expérience ($16^{\circ},9$), la solution saturée que nous avons faite contiendrait, en appliquant l'équation de Malmy (3), 2,28 0/0 d'iode. Ce nombre est à la limite de la précision des mesures, puisqu'il correspond à la valeur de m qui devrait être supérieure à 2, d'après l'équation [2].

Nous avons mesuré le coefficient d'aimantation à la température de $16^{\circ},9$ et nous avons trouvé : — $0,486.10^{-6}$. La règle d'additivité donnerait (équation [1]) : — $0,485.10^{-6}$ qui ne diffère de notre valeur que de 0,2 0/0. Donc, additivité parfaite.

2^o Solutions dans le tétrachlorure de carbone. — Le tétrachlorure de carbone utilisé a été le même qui nous avait servi lors d'un autre travail (4), et qui était conservé en flacon jaune bouché émeri. Nous avons mesuré son coefficient d'aimantation qui n'avait pas varié : — $0,429.10^{-6}$, en parfait accord avec la valeur de Pascal (2).

Remarquons que ce liquide ne dissout pas assez d'iode pour faire une mesure significative. En effet la solution saturée ne contient à la température de 25° que 1,76 g. 0/0 d'iode (5), valeur nettement inférieure à 3,4 qui serait la limite de m (équation [2]).

Malgré cela nous avons fait une solution presque saturée que nous avons titrée comme il suit :

Dans deux fioles coniques de 125 cm^3 , nous avons mis 4,956 g. de solution dans l'une, et une masse égale de tétrachlorure pur dans l'autre, servant de témoin. Dans cette fiole témoin, nous avons mis une goutte de solution d'iode N/10, puis nous avons ajouté de la solution d'hyposulfite N/10 dans l'autre fiole, jusqu'à égalité de teinte. A ce moment, nous avons décoloré complètement la prise d'essai par affusion d'hyposulfite.

il a fallu au total $4,15\text{ cm}^3$ d'hyposulfite, ce qui fixe à 1,14 0/0 le titre en iode de notre solution.

La mesure magnétique du coefficient d'aimantation a donné à la température de $17^{\circ},9$: — $0,4281.10^{-6}$, alors que la règle d'additivité donnerait : — $0,4282.10^{-6}$.

La concordance parfaite, sans grande signification en apparence, puisqu'il n'y a pas assez d'iode dissous, est cependant encourageante pour l'étude des solutions violettes.

3^o Solutions dans le sulfure de carbone. — On trouve dans la littérature des valeurs discordantes pour le coefficient d'aimantation du sulfure de carbone. Meslin (5) lui attribue la valeur — $0,54.10^{-6}$, Menrisehen (5) : — $0,56.10^{-6}$ (les deux valeurs calculées avec — $0,72.10^{-6}$ pour l'eau).

(3) MALMY, J. Pharm. Chim. [8], 1926, 4, 111.

(4) C. COURTY, Thèse Doct. Sc. Fac. Sc., Paris, 1935.

(5) Table des Constantes de la Soc. Franç. de Phys.

Nous avons essayé de déterminer la valeur exacte de ce coefficient en purifiant autant que possible le liquide. Le sulfure le plus pur du commerce, limpide, incolore, à réaction neutre, ne donnant pas de résidu à 100°, exempt de composés sulfurés, restant limpide à 0°, et distillant entre 46° et 46°,5, de densité 20/4 : 1,2625 — 1,2635, nous a donné, comme coefficient : $-0,554 \cdot 10^{-6}$; mais après distillation à point fixe (46°,25), le coefficient est devenu : $-0,563 \cdot 10^{-6}$. Deux autres mesures ont donné : $-0,561$ et $-0,565$.

Nous attribuons donc au sulfure de carbone pur, à odeur étherée, le coefficient $10^6 \chi = -0,563$.

Comme ce corps dissout très bien l'iode : 10,51 0/0 à 10°, 14,62 0/0 à 20°, 25,22 0/0 à 40° (6), il nous a été possible de vérifier la règle d'additivité avec des concentrations différentes en métalloïde.

χ_M désignant le coefficient d'aimantation mesuré et χ_c le coefficient d'aimantation calculé, on a trouvé :

Titres en iode 0/0	Températures	$-10^6 \chi_M$	$-10^6 \chi_c$	$10^6(\chi_M - \chi_c)$	Ecart 0/0
5,51	19°,4	0,547	0,552	$-0,005$	$-0,9$
7,33	19°,6	0,552	0,548	$+0,004$	$+0,7$
10,48	18°,8	0,538	0,542	$-0,004$	$-0,7$

L'additivité s'applique donc encore.

Si l'on observe maintenant les écarts pour cent avec leurs signes pour les solutions violettes, soit $\frac{10^6(\chi_M - \chi_c) \times 100}{10^6 \chi_c}$ on trouve :

$-0,2$ pour le chloroforme, $-0,02$ pour le tétrachlorure, $-0,9$ $+0,7$, $-0,7$ pour le sulfure de carbone, soit en moyenne : $-0,22$ 0/0.

SOLUTIONS ROUGES. — *Solutions dans le benzène.* — Le benzène pur utilisé répondait aux constantes physiques, y compris le coefficient d'aimantation donné par différents auteurs et par nous-mêmes (4), soit : $-0,712 \cdot 10^{-6}$. La solubilité de l'iode dans ce solvant a permis, comme pour le sulfure de carbone, de faire deux solutions à des titres différents :

Titres en iode 0/0	Températures	$-10^6 \chi_M$	$-10^6 \chi_c$	$10^6(\chi_M - \chi_c)$	Ecart 0/0
4,13	18°,4	0,657	0,668	$-0,041$	$-5,8$
8,56	18°,2	0,658	0,662	$-0,024$	$-3,5$

On voit que le principe d'additivité ne s'applique pas.

SOLUTIONS ROUGES BRUNES. — *Solutions dans le toluène.* — Il ne nous a pas été possible de retrouver, pour le toluène, le coefficient d'aimantation donné par Pascal et également par Meslin $-0,729 \cdot 10^{-6}$.

Le toluène rectifié du commerce, dont nous sommes partis, a été redistillé. Nous avons recueilli la portion qui passait à point fixe, soit 110°,6 sous 745 mm. de pression. Nous l'avons desséché sur le sodium. Après 24 heures de contact, une nouvelle distillation nous a permis d'avoir un liquide passant à 109°,4 sous 748 mm., et de densité 0,88211 à 0°. C'est ce liquide dont le coefficient d'aimantation mesuré a donné : $-0,718 \cdot 10^{-6}$, que nous avons utilisé pour les

(6) PASCAL, *Traité de chimie minérale*, 1, 664.

deux solutions à titres très différents. Comme le benzène, le toluène dissout suffisamment d'iode pour faire des mesures significatives.

Les solutions ont exactement la couleur du vin rouge de Bordeaux. On a donc trouvé :

Titres en Iode 0/0	Températures	$-10^6 \chi_M$	$-10^6 \chi_c$	$10^6(\chi_M - \chi_c)$	Ecart 0/0
2,35	18°,2	0,694	0,701	- 0,007	- 0,9
10,48	18°,4	0,667	0,681	- 0,014	- 2

On remarquera que si, dans le calcul d'additivité, on avait pris : — 0,729 au lieu de : — 0,718 pour le coefficient d'aimantation du toluène, les écarts auraient été encore plus forts, puisqu'ils sont par défaut.

Donc, ici encore, l'additivité ne s'applique pas.

SOLUTIONS BRUNES. — 1° *Solutions dans l'éther.* — L'éther pur, distillé sur le sodium, nous a donné exactement le même coefficient d'aimantation que celui trouvé par Meslin et par Pascal, soit : — 0,766. 10^{-6} . Comme il dissout très facilement l'iode, nous avons pu faire deux solutions permettant des mesures significatives :

Titres en Iode 0/0	Températures	$-10^6 \chi_M$	$-10^6 \chi_c$	$10^6(\chi_M - \chi_c)$	Ecart 0/0
6,22	18°,3	0,736	0,741	- 0,005	- 0,7
20,37	17°,4	0,677	0,684	- 0,007	- 1,02

L'additivité, loin d'être parfaite, est moins bonne qu'avec les solutions violettes.

2° *Solutions dans l'alcool.* — Il nous a été difficile d'obtenir de l'alcool éthylique absolu répondant au coefficient d'aimantation : — 0,744. 10^{-6} trouvé par P. Pascal, et cette difficulté nous a permis d'entrevoir quelques applications intéressantes des mesures magnétiques (7) (8), que nous exposerons d'ailleurs plus loin. Ayant réussi à obtenir un alcool pur, avec des échantillons d'alcool souillés de produits « de tête », et d'autres souillés de produits « de queue », nous avons retrouvé le coefficient ci-dessus, et cet alcool a donné avec l'iode des solutions obéissant parfaitement à l'additivité :

Titres en Iode 0/0	Températures	$-10^6 \chi_M$	$-10^6 \chi_c$	$10^6(\chi_M - \chi_c)$	Ecart 0/0
2,93	18°,3	0,733	0,733	0	0
10,46	18°,3	0,704	0,704	0	0

Il était intéressant de voir si cette additivité persistait dans le temps. Nous en avons obtenu la certitude. En effet, une solution titrant 4 0/0 environ d'iode mise en tube scellé, nous a toujours donné le même écart à la balance magnétique Curie-Cbénéveau, et cela, du 19 mai au 24 juin, à des températures oscillant entre 17°,6 et 23°.

3° *Solutions dans la pyridine.* — Ici, l'étude se montrait particulièrement intéressante pour les raisons que nous allons voir.

En 1909, Wœnting signale que les solutions d'iode dans la pyridine contiennent des composés de la forme $I_2(C_5H_5N)^n$. Châtelet (10)

(7) C. COURTY, C. R., 1937, 204, 1248.

(8) C. COURTY, C. R., 1937, 205, 140.

(9) Z. Phys. Chem., 1909, 68, 513.

(10) M. CHATELET, Th. Sc. Ph., Fac. Sc. Paris, 1934.

attribue à l'un d'entre eux la formule $I_2(C_5H_5N)_2$. Ce composé apparaissait cristallisé et jaune quand on évapore ces solutions; il ne peut se conserver que quelques minutes, car il perd spontanément sa pyridine qui s'évapore, et il reste l'iode seul, en paillettes noires.

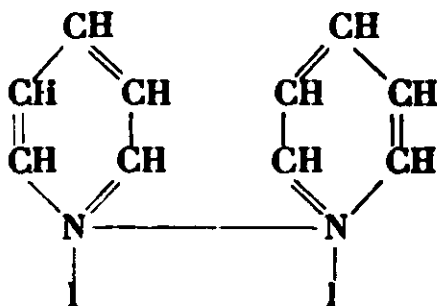
Il était curieux de s'assurer si la formation du composé ci-dessus modifiait les coefficients d'aimantation, les solutions brunes se montrant jusqu'ici en accord avec la règle d'additivité.

La pyridine utilisée dans un précédent travail (4), en vue de mesurer son coefficient d'aimantation, avait été conservée en tube scellé, sur de la potasse exempte de fer, et redistillée pour faire nos solutions. Son coefficient d'aimantation : $-0,623 \cdot 10^{-6}$, vérifié à nouveau, n'avait pas varié. Le liquide était donc encore pur.

La solubilité de l'iode dans ce solvant est telle que nous avons pu faire quatre solutions :

Titres en iode 0/0	Températures	$-10^6 \chi_M$	$-10^6 \chi_c$	$10^6(\chi_M - \chi_c)$	Ecart 0/0
6,6	22°	0,609	0,606	+ 0,003	+ 0,49
12,5	22°	0,599	0,501	+ 0,098	+ 1,3
15,8	20°	0,580	0,582	- 0,002	- 0,34
16,7	22°	0,573	0,580	- 0,007	- 1,2

En tenant compte des signes, les écarts sont faibles, moyenne : $+0,05$ 0/0 on voit, ici encore, que l'additivité s'applique. On peut en conclure que le noyau pyridique est conservé dans la combinaison $I_2(C_5H_5N)_2$, à laquelle nous attribuerons la formule :



Si, comme pour les solutions violettes, on fait la moyenne des écarts affectés de leur signe soit : $\frac{10^6(\chi_M - \chi_c) \times 100}{10^6 \chi_c}$, on trouve pour les solutions brunes :

$-0,7$, $-1,02$ pour l'éther, $0,0$, pour l'alcool, $+0,49$, $+1,3$, $-0,34$, $-1,2$ pour la pyridine, soit en moyenne : $-0,18$ 0/0.

CONCLUSION. — Des solutions diversement colorées, les solutions violettes et brunes sont les seules à satisfaire à la règle d'additivité. Les écarts pour cent avec cette règle sont, affectés de leur signe :

Couleurs	$\frac{10^6(\chi_M - \chi_c) \times 100}{10^6 \chi_c}$
Violettes	$-0,22$
Rouges	$-4,65$
Rouges-brunes	$-1,95$
Brunes	$-0,18$

Il est curieux d'observer que tous les écarts moyens sont du même signe.

APPLICATIONS.

Pureté du sulfure de carbone. — Nous avons vu que le commerce fournissait un sulfure presque pur, de coefficient d'aimantation : — $0,554 \cdot 10^{-6}$. Il était intéressant de faire des solutions d'iode avec ce solvant, pour voir si la règle d'additivité s'appliquait encore. L'expérience, comme le montre le tableau suivant, est significative : la règle d'additivité ne s'applique pas. D'ailleurs la couleur des solutions obtenues n'est pas franchement violette, mais tend vers le rouge.

Titres en iode 0/0	Températures	$-10^6 \chi_M$	$-10^6 \chi_c$	$10^6 (\chi_M - \chi_c)$	Ecart 0/0
5,61	17°.3	0,530	0,543	— 0,013	— 2,3
10,98	17°.5	0,505	0,533	— 0,028	— 5
13,51	18°.6	0,515	0,529	— 0,014	— 2,6

Remarquons que les écarts seraient encore plus forts si l'on prenait dans le calcul le coefficient du sulfure pur, soit : — $0,563 \cdot 10^{-6}$. Donc, si un sulfure de carbone a un coefficient d'aimantation de — $0,563 \cdot 10^{-6}$, et s'il donne avec l'iode des solutions obéissant à la règle d'additivité, il est pur.

Les deux conditions sont nécessaires, car on pourrait avoir un sulfure impur de coefficient exact.

Pureté de l'alcool. — Ici, le problème est encore plus intéressant. Les alcools dits « purs » du commerce, présentent rarement cette qualité. Ils sont presque toujours souillés d'impuretés de tête ou de queue de distillation. Or de ces impuretés, celles de tête ont toutes un coefficient d'aimantation inférieur à celui de l'alcool :

Alcool	$-10^6 \chi = 0,744$
Aldéhyde éthylique	— $= 0,502$
Acétone	— $= 0,581$
Alcool méthylique	— $= 0,650$

Il en résulte, pour l'alcool souillé, un coefficient trop faible. Ainsi, l'un d'entre eux nous a donné : 0,736.

Au contraire les impuretés de queue ont un coefficient supérieur à celui de l'alcool.

Alcool amylique normal	$-10^6 \chi = 0,786$
Alcool isoamylique	— $= 0,799$
alcool amylique tertiaire	— $= 0,804$

L'alcool ainsi souillé a un coefficient trop fort, l'un d'entre eux a donné : 0,756.

Mais si l'alcool est souillé des deux catégories d'impuretés (alcool résultant de mélanges), il peut arriver que son coefficient soit exact, tout en étant très impur. L'étude des solutions d'iode lève cette indétermination.

a) Alcool souillé d'impuretés de tête de coefficient — $10^6 \chi = 0,736$.

Titres en iode 0/0	Températures	$-10^6 \chi_M$	$-10^6 \chi_c$	$10^6 (\chi_M - \chi_c)$	Ecart 0/0
3,2	18°.1	0,690	0,724	— 0,034	— 4,6
7,4	19°	0,692	0,716	— 0,024	— 2,3
15,9	18°.9	0,655	0,684	— 0,029	— 3,2

b) Alcool souillé d'impuretés de queue : $10^6 \gamma = 0,756$.

Titres en iode 0/0	Températures	$-10^6 \chi_M$	$-10^6 \chi_c$	$10^6(\chi_M - \chi_c)$	Ecart 0/0
6,11	18°,7	0,730	0,721	- 0,009	- 0,2
12,9	19°,4	0,715	0,696	- 0,020	+ 2,1

Les écarts observés seraient plus forts, si on les rapportait au coefficient calculé avec le coefficient vrai de l'alcool : 0,744, et non 0,736 ou 0,756.

On remarquera que les écarts sont plus faibles avec l'alcool souillé d'impuretés de queue qu'avec l'autre. Cela tient probablement au fait que les impuretés de tête (aldéhydes, cétones) sont moins saturées que celles de queue (alcools supérieurs).

La règle formulée pour le critérium de pureté du sulfure de carbone s'applique donc aussi à l'alcool.

CONCLUSION. — De tout ceci il résulte, étant donné que l'iode donne dans les composés définis des résultats toujours conformes à l'additivité chimique quant aux coefficients d'aimantation, que si dans les solutions diversement colorées d'iode, il se forme des combinaisons définies entre l'iode et le solvant, ces combinaisons sont d'un ordre tout particulier dans les solutions rouges et rouges brunes. Complexes? La question mériterait de longues et laborieuses études.

(Laboratoire de Chimie Biologique
de la Faculté des Sciences de Paris à l'Institut Pasteur.)

N° 13. — Quelques propriétés caractéristiques des caoutchoucs artificiels ;

par Emile FLEURENT et Paul BARY.

(23.10.1937.)

L'importance en nombre et en qualité que prennent les caoutchoucs artificiels comme adjuvants du caoutchouc naturel ou pouvant le remplacer, conduit à fixer les propriétés caractéristiques qui permettent de les différencier. C'est là l'objet de la présente note.

Introduction.

La quantité constamment croissante des caoutchoucs obtenus par réaction chimique, leurs analogies de plus en plus grandes, pour certains, avec les produits naturels posent des questions nouvelles, non seulement de discrimination entre eux, mais aussi avec ceux résultant de la coagulation directe du latex. Ce côté physique et chimique de la question se double d'ailleurs d'une incidence économique, et cela pour plusieurs raisons.

La première est que les uns comme les autres de ces produits, constituant des matières premières similaires pour l'industrie, ne

sont pas cependant en France, pour l'importation, classés dans le même numéro du tarif douanier et ne supportent pas les mêmes droits. Si, en effet, le caoutchouc naturel, importé en masse ou sous la forme de latex, peut en être exempté, les caoutchoucs artificiels sont tous repris dans la catégorie complexe des produits chimiques de synthèse non dénommés et sont taxés ainsi à 25 0/0 de leur valeur à l'importation. Il est donc utile qu'ils puissent être nettement différenciés les uns des autres par l'Administration des douanes qui a la charge des recettes tarifaires du Trésor et la conserverait dans le cas, non improbable, où une fabrication synthétique, réalisée en France, aurait sollicité et obtenu une protection spéciale du Gouvernement vis-à-vis des mêmes produits étrangers.

Quoi qu'il en soit, dans l'état actuel des choses et dans ces derniers temps, des contestations entre les importateurs et l'administration des Finances ont donné lieu à des expertises légales et, dans l'incertitude où s'est trouvée cette dernière pour opérer son classement exact, elle a prié le Comité consultatif des Arts et Manufactures de l'éclairer. C'est ainsi que l'un d'entre nous, ayant été chargé de cette mission par le Comité, nous avons entrepris, en commun, le travail qui fait l'objet de la présente communication. Il a eu pour but de rechercher les caractéristiques qui permettent, non seulement de différencier le caoutchouc naturel des caoutchoucs artificiels, mais aussi de reconnaître entre eux ces derniers qui, on le sait, sont, sous des noms divers, livrés actuellement au trafic commercial.

D'autre part, la consommation de ces substances, par les fabriques de caoutchouc manufacturé, a pris une importance qui, vraisemblablement, ne s'arrêtera pas en chemin. Il y avait donc là une deuxième raison, économiquement supérieure à celle que représente la simple question des droits d'entrée, pour que, sous un intérêt plus général, l'étude résumée ici soit réalisée.

Désignation des matières.

La question des dénominations à donner à ces diverses matières est un point important sur lequel il n'est pas aisé de mettre tout le monde d'accord. Nous avons pensé tout d'abord que nous devions écarter le nom de « caoutchouc synthétique » en tant qu'applicable à toute la classe de ces substances, dont beaucoup sont formées de produits naturels transformés chimiquement et dont la composition et la constitution ne sont pas bien définies. Le mot de synthèse a, en effet, un sens précis. On ne peut l'appliquer, d'une manière légitime, qu'à un ensemble de réactions de composés dont la nature est précisément scientifiquement établie et aboutissant à la reproduction exacte, constitution et propriétés, du produit naturel considéré, comme c'est le cas, par exemple, pour l'indigotine synthétique qui correspond entièrement à celle de l'indigo.

Un caoutchouc naturel chloré, par exemple, ne peut être évidem-

ment considéré comme un caoutchouc synthétique, malgré les analogies qu'il pourrait avoir avec un chlorure d'isoprène.

D'autre part, les noms commerciaux que ces produits recevront ne supprimeront pas la nécessité de savoir dans quelle classe ils doivent entrer. Par contre, les caoutchoucs réellement synthétiques ne deviennent plus ainsi qu'une sous-classe des caoutchoucs artificiels, qui comprennent évidemment tous les caoutchoucs qui ne sont pas naturels.

Cependant, à ce sujet, au dernier Congrès du caoutchouc, G. Bruni, essayant la recherche d'une définition, fit très justement remarquer que le nom de caoutchouc devrait être réservé aux corps qui ont les caractères chimiques généraux du caoutchouc véritable et qu'il faudrait écarter de ce nom ceux qui n'y ressemblent que d'une façon parfois lointaine. A titre d'indication, il proposait de considérer comme nécessaire l'existence, dans la molécule simple du composé, que celui-ci descende du butadiène, ou de ses homologues, ou de ses dérivés, des deux doubles liaisons conjuguées du caoutchouc naturel.

C'est pour cette raison et pour d'autres, que nous croyons utile, comme nous le disions plus haut, de diviser la classe des caoutchoucs artificiels en un certain nombre de sous-classes parmi lesquelles figurera celle des caoutchoucs synthétiques, après qu'on aura défini exactement ceux qui pourront porter ce nom.

Par ailleurs, on est conduit à se demander dans quelle limite une substance, plus ou moins élastique, d'une composition chimique pouvant être extrêmement différente de l'isoprène, considéré comme corps de base du caoutchouc naturel, pourra être classée parmi les caoutchoucs artificiels ? Prenons un exemple : Dans un travail récent, de Ficquelmont (1) a repris l'étude des chlorures de phosphonitrile du point de vue de la propriété qu'ils ont de se polymériser par la chaleur, en donnant tantôt des produits élastiques comparables au caoutchouc naturel et tantôt, par une polymérisation plus avancée, des corps analogues à un vulcanisé. Il a donné à ces divers produits le nom de caoutchouc minéral. De tels corps peuvent-ils être considérés comme des caoutchoucs artificiels ?

Tout ceci est dit par nous aussi à titre d'indication, car il ne nous appartient pas de trancher une telle question, encore que nous pensions qu'il y aurait intérêt à ce qu'elle le fût. Dans l'industrie des matières textiles artificielles, on a fini par juger indispensable de ne pas laisser le nom de soie, matière naturelle animale, à aucun des produits artificiels, malgré la ressemblance qu'ils pouvaient avoir avec la soie naturelle. On a créé le nouveau nom de « rayonne » qui s'applique à toutes les fibres textiles artificielles, viscoses, nitrates ou acétates de cellulose, etc.

Peut-être trouvera-t-on intéressant de suivre cette méthode dans le cas du caoutchouc et de réserver son nom aux seuls produits extraits du latex des plantes. Dans ce cas, il faudra donner une

(1) DE FICQUELMONT, *C. R.*, 1937, 204, 689.

dénomination spéciale à tous les produits fabriqués considérés actuellement comme des caoutchoucs artificiels.

Mais les décisions de ce genre ne peuvent être prises que par un accord entre tous les intéressés et, faute de mieux, nous maintiendrons le nom de caoutchoucs artificiels à toutes les substances qui peuvent se substituer en totalité ou en partie au caoutchouc naturel, sous la condition unique que ces substances possèdent une grande élasticité.

De ce fait, les résines naturelles ou artificielles, les factices, les bruis, la colle, etc... qui ne sont que des adjuvants, pouvant en certains cas, être utilisés pour faciliter le travail ou modifier les propriétés du mélange fabriqué, ne feront naturellement pas partie de cette classe.

Propriétés comparées des caoutchoucs naturels et artificiels.

Nous admettons que les caractères les plus apparents du caoutchouc naturel (crêpe blanc ou feuille fumée) sont :

- 1° Son élasticité ;
- 2° Son odeur ;
- 3° Sa densité plus faible que celle de l'eau ;
- 4° Sa combustibilité et l'odeur des gaz de sa combustion ;
- 5° Sa solubilité dans les carbures aromatiques et autres ;
- 6° Sa teneur en azote correspondant à 2 ou 3 0/0 de matières protéiques ;
- 7° L'absence presque absolue de chlore et de soufre dans sa composition.

On est donc en présence d'une série de comparaisons faciles à faire rapidement entre cette matière et celles fournies par l'industrie, que nous avons utilisées. Notre examen des caractéristiques a porté sur les corps suivants :

Un caoutchouc d'isoprène (polymérisation spontanée (2), différents Bunas : S, 115, N, N'', le Thiocol B, le Duprène (ancienne fabrication), le Néoprène, et enfin les Perduren G. et H.

Dans cette liste ne figurent que les Bunas connus jusqu'ici ; aucun caoutchouc soviétique n'a pu, d'autre part, nous parvenir jusqu'à présent. Nous n'avons pas fait figurer non plus des corps tels que Péprène, Pergut, etc... qui sont des résines, dans le sens le plus large donné à ce nom, et ne ressemblent en rien aux caoutchoucs.

Nous résumons ci-dessous, sous forme de tableau, les observations faites sur ces différents corps, en dehors de leur élasticité, cette dernière leur étant plus ou moins commune à tous :

(2) Nous devons cet échantillon à l'amabilité de M. FAIC à qui nous adressons nos remerciements.

N°	Noms	Odeurs	Densités	Combustibilités	Solubilité dans le toluène	Caractères particuliers
1	Caoutchouc d'isoprène	spéciale diff. de 11	< 1	Flam. fuligin. avant fusion	Dissol. : 20 0/0 grand gonflement	Azote : 0,020/0
2	Buna S	spéciale caractérist.	< 1	Flam. fuligin. avant fusion	Dissol. : 15 0/0 gonflement	Azote : 0,200/0
3	Buna 115	spéciale caractérist.	< 1	Flam. fuligin. avant fusion	Dissol. presque totale	Azote : 0,180/0
4	Buna N	spéciale caractérist.	< 1	Flam. fuligin. avant fusion	Dissol. 17 0/0 très grand gonflem.	Azote : 5,5 0/0
5	Buna N'	spéciale caractérist.	< 1	Flam. fuligin. avant fusion	Dissol. 28 0/0 assez grand gonflam.	—
6	Thiocol	forte désagréable	> 1	Flamme bleue	Dissol. : 24 0/0 grand gonflement	S : 35 0/0
7	Dupréac	forte désagréable	> 1	Pas de flamme à la fusion	Faible gonflement	Chlore
8	Néoprène	forte désagréable	> 1	Pas de flamme à la fusion	Faible gonflement	Chlore
9	Perdarea G	faible	> 1	Flamme bleue	Insol. peu gonflé	S : 36 0/0
10	Perdaren H	faible	> 1	Flamme bleue	Insol. peu gonflé	S : 46,5 0/0
11	Caoutchouc	spéciale	< 1	Flam. fugitif. fond en brûlant	Dissol. totale grand gonflement	Azote : 0,4 0/0

On voit, d'après ce tableau, que, par la flottabilité sur l'eau, on peut séparer très rapidement des autres les caoutchoucs d'isoprène et de butadiène, dont les densités sont seules inférieures à l'unité, comme celle du caoutchouc naturel; la grande densité des autres provient des fortes proportions de chlore ou de soufre qu'ils contiennent. Entre ces derniers, on peut aisément distinguer à quelle catégorie ils appartiennent par la manière dont ils se comportent dans la flamme; les composés chlorés sont ininflammables et ils charbonnent sans fondre, alors que les composés sulfurés brûlent avec une flamme bleue et une odeur de gaz sulfureux.

Pour les caoutchoucs qui se rapprochent le plus chimiquement du caoutchouc naturel et qui sont tous combustibles avec flamme fuligineuse et en dégageant une odeur de « caoutchouc brûlé », on pensait pouvoir les distinguer du caoutchouc naturel par l'absence de matières protéiques, mais ce fait souvent exact, n'est pas général, ainsi que nous l'avons constaté.

Pour ce faire, nous avons déterminé la teneur en azote des différents échantillons de Bunas, en employant la méthode de Kjeldahl. Le n° 5 n'a pu être essayé, ce qui nous en restait après les autres essais étant insuffisant.

On a trouvé 0,394 d'Az 0/0 pour le Buna et 0,177 pour le Buna 115, alors que le caoutchouc en contient environ 0,4 0/0 sous la forme de protéines. Mais, dans le Buna N, la proportion d'azote a varié de 5,5 à 5,87 0/0, soit en moyenne 5,7 0/0. Si donc l'azote y était introduit sous la forme protéinique, en appliquant le coefficient admis de 6,25 pour le calcul, on en trouverait au minimum 34 0/0.

Les essais qualitatifs montrent que cet azote ne provient pas de substances albuminoïdes ajoutées mais d'autres produits dont la détermination reste à faire.

Quelques observations supplémentaires sur les caoutchoucs d'isoprène et de butadiène.

Il serait intéressant de pouvoir caractériser d'une manière sûre le caoutchouc naturel des caoutchoucs d'isoprène et de Buna et nous avons recherché s'il n'existait pas d'autres différences simples à constater.

Coloration rouge à la lumière du jour. — On remarque que les cinq échantillons différents, numérotés de 1 à 5 dans le tableau précédent, ont tous la propriété de se colorer en rouge carmin à la lumière diffuse du jour et beaucoup plus rapidement sous le rayonnement direct du soleil. Cette coloration peut devenir très intense avec un temps suffisant d'exposition à la lumière diffuse.

Les solutions dans le toluène du Buna 115, qui est assez soluble, se colorent elles-mêmes en rose d'abord, après quelques jours à la lumière diffuse, et deviennent rouge vif après un mois ou deux.

La matière colorante peut être épuisée par l'alcool absolu au Soxhlet, mais il nous a semblé que le caoutchouc épuisé se colorait à nouveau quand on le maintenait exposé à la lumière.

Nous ne croyons pas qu'on ait signalé un fait analogue pour le caoutchouc ordinaire.

Fluorescence aux rayons ultra-violet. — Les échantillons soumis au rayonnement d'un arc à électrodes de fer, concentré en un faisceau par un miroir concave et tamisé par une solution de sulfate de cuivre, ont donné les résultats suivants :

	Noms	Fluorescence
N° 1	Isoprène	Blanc bleuté
— 2	Buna S	Bleuté
— 3	— 115	Bleu vif très pur
— 4	— N	Bleuté
— 5	— N''	Bleu vif très pur
	Crêpe blanc	Blanc verdâtre
	Crêpe fumé	Blanc bleuâtre

La solution toluénique de Buna 115 donne également, comme la substance, la fluorescence bleue.

Les produits chlorés et sulfurés (de 6 à 10) ne donnent que des fluorescences légères blanchâtres.

La solution alcoolique provenant de l'épuisement des caoutchoucs Buna rougis à la lumière présente également une fluorescence d'un bleu vif très pur observée ci-dessus sur le caoutchouc solide.

Mode de dissolution du Buna 115 dans le toluène. — La dissolution de Buna 115 dans le toluène est, ainsi que nous l'avons signalée, à peu près complète, sans avoir recours au broyage, mais simplement de temps à autre, à une légère agitation du flacon. Cette solution, d'abord faiblement rosée, augmente de couleur à la lumière et est devenue rouge vif après un mois.

Si l'on fait, par comparaison, une solution de crêpe dans le toluène, à la même concentration (20/0), on remarque entre ces deux solutions des différences très grandes. Alors que la solution de crêpe est devenue très visqueuse et parfaitement homogène, la

solution de Buna 115 contient toujours des granules assez fins, mais que l'on observe facilement à l'œil nu ; en penchant le flacon qui la contient et en le redressant ensuite, la couche de solution déposée sur la paroi, au lieu de montrer un film uniforme lisse, comme dans le cas du caoutchouc naturel, présente une surface granulée. Cet état persiste pendant des mois et, finalement, on observe au fond du flacon un dépôt de granules floconneux, ressemblant à des grains de gelée non dispersables dans la masse liquide.

On voit ainsi que le Buna 115, qui est le plus soluble dans le toluène, ne l'est à la vérité que très médiocrement et ne ressemble en rien à la solution de crêpe qui devient parfaitement homogène en un temps assez court (quelques jours).

Les coagulations comparées de ces deux solutions sont également très différentes. On sait que les solutions de caoutchoucs traitées par l'acétone ou par l'alcool donnent des coagulums blancs opaques, mais élastiques et très nerveux. Cela provient de ce que l'on coagule en même temps les deux caoutchoucs α et β et que le coagulum a à peu près la même constitution que le caoutchouc.

Le Buna 115 ne se comporte pas de la même manière, il semble qu'il n'y a qu'une matière solide unique qui se soit précipitée par l'alcool, dans tous les cas le coagulum a perdu à peu près complètement son élasticité.

Conclusions.

On peut aisément séparer les caoutchoucs artificiels essayés ici en deux groupes par le fait que la densité est inférieure ou supérieure à l'unité.

Parmi les plus légers que l'eau, la solubilité totale donnant une solution limpide et sans granule ne s'obtient qu'avec le caoutchouc naturel. Les caoutchoucs artificiels sont insolubles ou partiellement solubles ; de plus, ils ont une fluorescence bleue aux rayons ultraviolets, alors que le caoutchouc naturel a une fluorescence blanche légèrement bleuâtre ou verdâtre.

Les produits plus denses que l'eau sont ceux qui contiennent du chlore ou du soufre en proportions assez importantes. Par la combustion, on distingue les produits sulfurés qui ont une flamme bleue et dégagent de l'anhydride sulfureux et les produits chlorés qui se consomment sans fondre et en donnant un résidu noir.

Ces caractères sont résumés dans le tableau suivant :

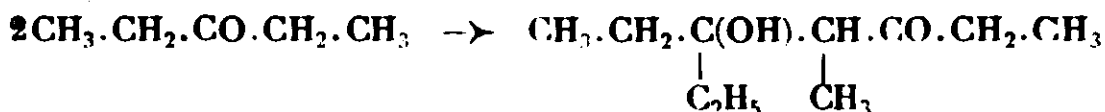
Densité	< 1	Insoluble dans le toluène Fluorescence U. V. bleue	Fluorescence U. V. blanche bleuâtre. Caoutchouc d'isoprène
			Buna S — 115 — N — N'
		Soluble dans le toluène. Fluorescence U. V. blanche. Caoutchouc naturel.	
> 1		Brûle avec flamme bleue et dégagement SO_2	Thlocol Perduren G Perdaren H
		Se consomment sans flamme et sans fusion et laissent un résidu noir.	Duprène Néoprène

**N° 14. — Essais sur le mécanisme de la réaction de céto-
lisation par les composés aminomagnésiens mixtes;
par J. COLONGE.**

(23.10.1937.)

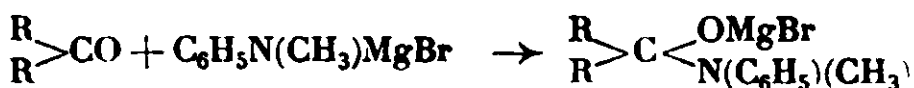
Les cétones aliphatiques très ramifiées ne sont pas cétolisées par les composés aminomagnésiens mixtes (méthode de V. Grignard et J. Colonge); au cours de cette étude, n'ayant pu réussir à condenser la tétraméthylcyclohexanone avec la pinacolone par cette méthode, l'auteur conclut que la cause de ces échecs est un empêchement stérique.

Il a été montré (1) que les composés aminomagnésiens mixtes (1 mol.) dérivés des amines aromatiques nucléaires, comme l'aniline, la méthylaniline et la diphenylamine, agissaient sur les cétones (2 mol.) en donnant les β -hydroxycétones correspondantes; c'est ainsi que la diéthylcétone conduit à la *méthyl-4-éthyl-5-heptanol-5-one-3* :



En série aliphatique, le rendement en cétol est excellent tant que l'on s'adresse à des cétones possédant au moins trois atomes d'hydrogène autour du groupement carbonyle; mais, dès qu'il n'existe plus que deux atomes ou un atome d'hydrogène, le rendement devient nul.

Pour expliquer ces résultats on peut admettre que l'accumulation de radicaux hydrocarbonés autour de la fonction cétone provoque un empêchement stérique; l'aminomagnésien ne se combine pas à la cétone; il n'y a pas formation du complexe intermédiaire :



et la condensation ne peut avoir lieu.

On peut aussi supposer que l'énolisation des cétones très ramifiées, par l'aminomagnésien, devient la réaction prépondérante on même unique.

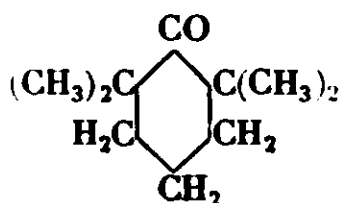
Or, nous avons pu réaliser des condensations mixtes (2) entre une molécule de cétone ne possédant pas d'atome d'hydrogène au voisinage immédiat de la fonction (benzophénone, fluorénone) et une deuxième molécule cétonique possédant un ou plusieurs atomes d'hydrogène. Il était donc nécessaire de tenter des condensations mixtes dans lesquelles la première molécule cétonique serait une cétone complètement ramifiée de façon à présenter le maximum

(1) V. GRIGNARD et J. COLONGE, *C. R.*, 1932, 194, 929. — J. COLONGE, *C. R.*, 1933, 196, 1414 et *Bull. Soc. Chim.*, 1934, 1, 1101.

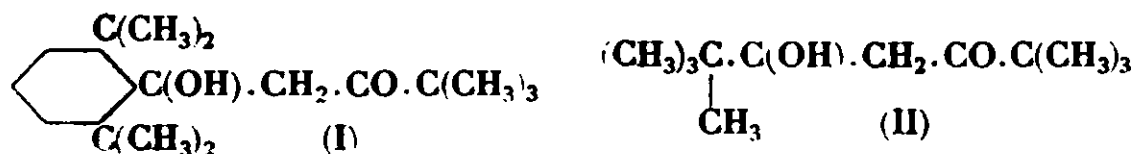
(2) J. COLONGE, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, 1, 1110.

d'empêchement stérique tout en annulant le phénomène d'énolisation.

Nous avons choisi, pour diverses raisons, l' α,α' -tétraméthylcyclohexanone :

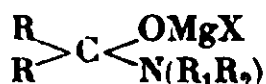


En traitant une molécule de cette cétone par une molécule du dérivé bromagnésien de la méthylaniline, on ne constate aucune réaction, par addition d'une molécule de pinacolone au mélange et après traitement convenable, on n'isole pas le cétole mixte que l'on peut prévoir (I), mais on retrouve presque quantitativement la cyclanone mise en œuvre et l'on obtient le cétole de la pinacolone : la *pentaméthyl-2.2.5.6.6-heptanol-5-one-3* (II)



Ceci prouve que l'aminomagnésien n'a pu se combiner à la tétraméthylcyclohexanone ; mélangé à celle-ci, il reste libre puisqu'il condense, comme il le fait quand il agit directement, la pinacolone en cétole correspondant.

La cétoleisation des cétones par les composés aminomagnésiens mixtes se fait donc bien par formation intermédiaire d'un complexe du type :



et il n'y a pas lieu d'invoquer l'énolisation quand on constate qu'une cétone ne possédant qu'un ou deux atomes d'hydrogène autour de la fonction, ne se condense pas en cétole ; c'est plutôt une question d'empêchement stérique analogue aux phénomènes d'extinction signalés par R. Cornubert et ses élèves (3).

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1. Préparation de l' α,α' -tétraméthylcyclohexanone.

Nous partons de l' α -méthylcyclohexanone commerciale, produit qui distille entre 161° et 164° sous 745 mm. (*).

(3) R. CORNUBERT, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2. 195.

(*) Nous remercions sincèrement la Société « Résines et Vernis artificiels » et son chef de laboratoire, M. Desgeorges, qui nous ont offert gracieusement ce produit.

Les méthylations successives ont été faites selon les indications de Haller et Cornubert (4) et de Cornubert et Sarkis (5).

L'appareil est constitué par un ballon de 2 litres muni d'un agitateur mécanique rapide, d'un réfrigérant ascendant, d'une boule à brome et d'un thermomètre; le haut du réfrigérant est relié à une colonne à potasse en fragments qui ne laisse entrer que de l'air sec dans l'appareil.

Première méthylation. — A la suspension de 82 g. (5 0/0 en excès) d'amidure de sodium dans 750 cm³ d'éther anhydre, on ajoute 224 g. de monométhylcyclohexanone en 25 minutes; on chauffe ensuite à reflux pendant 4 heures. Après refroidissement, on ajoute 284 g. d'iodure de méthyle dissous dans 250 cm³ d'éther, cela en une heure; on chauffe à reflux, pendant 3 heures. La masse réactionnelle est traitée par 450 cm³ d'eau; la couche éthérée est séchée sur carbonate de potassium, puis rectifiée à la colonne Hempel après départ de l'éther. Sous 750 mm. on a recueilli les fractions suivantes :

- | | | |
|-----------------|---------------------|-----------------|
| 1. < 165° 29 g. | 2. 165°-173° 212 g. | 3. résidu 12 g. |
|-----------------|---------------------|-----------------|

Deuxième méthylation. — Nous admettons que la fraction 2 précédente est constituée par de la diméthylcyclohexanone; elle est ajoutée, en 20 minutes, à une suspension de 69 g. d'amidure de sodium dans 600 cm³ d'éther; chauffage à reflux pendant 4 heures. La méthylation est faite avec 236 g. d'iodure de méthyle en solution dans 200 cm³ d'éther; cette solution est ajoutée en 40 minutes; chauffage à reflux pendant deux heures. Après hydrolyse par 400 cm³ d'eau, on continue le traitement habituel. On obtient les fractions suivantes :

- | | |
|--------------------|---|
| 1. < 165° 21 g. | 3. 175°-180° 161 g. (dérivé triméthylé) |
| 2. 165°-175° 30 g. | 4. résidu 10 g. |

Troisième méthylation. — La sodation de la fraction 3 précédente est faite par 50 g. d'amidure de sodium en suspension dans 500 cm³ de benzène; chauffage à reflux pendant 6 heures.

La masse orangée est méthylée par 175 g. de sulfate neutre de méthyle commercial dissous dans 250 cm³ de benzène; chauffage pendant une heure.

Après traitement par 500 cm³ d'eau, on décante et l'on agite la couche benzénique avec un excès d'ammoniaque; on lave à l'eau, on sèche sur carbonate de potassium et l'on rectifie :

- | | | |
|------------------|--------------------|----------------|
| 1. < 85° benzène | 3. 165°-181° 50 g. | 5. résidu 4 g. |
| 2. 85°-165° 7 g. | 4. 181°-185° 81 g. | |

La fraction 4 est considérée comme étant le dérivé tétraméthylé. Le rendement en produit brut Eb. : 181-185° est de 26 0/0, compté à partir de l' α -méthylcyclohexanone initiale.

Purification. — Ainsi que R. Cornubert l'a indiqué, le produit obtenu par méthylation progressive contient une certaine quantité

(4) A. HALLER et R. CORNUBERT, *Bull. Soc. Chim.*, 1927, 41, 367.

(5) R. CORNUBERT, *Bull. Soc. Chim.*, 1927, 41, 894. — G. SARKIS, *Thèse Nancy*, 1932, p. 31 et *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2, 201.

de di- et de tri-méthylcyclohexanone; aussi est-il nécessaire de passer par l'oxime cristallisée pour avoir une cétone pure. R. Cornubert pratique une oximation fractionnée. Nous avons préféré oximer aussi totalement que possible le mélange des cétones et procéder ensuite à une séparation des oximes; d'ailleurs, l'expérience nous a montré que l'on pouvait obtenir de premier jet une oxime de la tétraméthylcyclohexanone sensiblement pure.

Nous avons traité la cétone brute par l'hydroxylamine dans les conditions indiquées par Vavon et Anziani (6), conditions qui s'adressent précisément aux oximes difficiles à préparer (comme celle de la cyclanone en question) et qui se résument ainsi: emploi de deux molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 1,2 mol. de soude caustique par mol. de cétone.

On ajoute 90 g. de cétone brute (Eb.: 181-185°) à une solution de 78 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 70 cm³ de lessive de soude à 36° Bé dans 110 cm³ d'eau; 375 cm³ d'alcool éthylique à 95° G, L. sont nécessaires pour obtenir une liqueur homogène. On chauffe au bain-marie, à reflux, pendant 18 heures. Après refroidissement, le dépôt cristallin est essoré, lavé à l'eau et séché; poids 60 g., F. 143° (fusion instantanée sur le bain de mercure). La liqueur mère est encore chauffée pendant 7 heures; un nouveau dépôt se produit; poids 7 g., F. 126°; il donne, après cristallisation dans l'alcool 5 g. F. 143°.

Enfin, la liqueur-mère résiduaire est privée de son alcool par distillation, il reste alors un liquide formé de deux couches dont une huileuse qui se prend en masse par refroidissement et qui fournit 13 g. de cristaux F. 90°, point de fusion qui monte à 103-104° par purification ultérieure; c'est l'oxime de l'*α.α.α'-triméthylcyclohexanone* (4),

En recristallisant dans l'alcool éthylique les fractions fondant à 143°, nous avons finalement obtenu 55 g. d'oxime F. 148-149° (n. c.), point de fusion concordant avec celui indiqué par R. Cornubert (5).

L'hydrolyse de l'oxime (87 g.) est pratiquée par chauffage au bain-marie bouillant avec 600 cm³ d'acide sulfurique à 20 0/0 en poids; après refroidissement, la couche cétonique est séchée sur carbonate de potassium puis rectifiée; on obtient 45 g. de cétone bouillant à 183-184° sous 750 mm.

II. Essai de condensation de la tétraméthylcyclohexanone avec la pinacolone.

Une solution de bromure d'éthylmagnésium, préparée à partir de 6,7 g. de métal et de 100 cm³ d'éther, est traitée par 26 g. de méthylaniline dissous dans 75 cm³ de benzène. On ajoute ensuite rapidement 40 g. de tétraméthylcyclohexanone en solution dans 50 cm³ de benzène, on n'observe pas de dégagement de chaleur; après un quart de repos, 25 g. de pinacolone, dilués de 30 cm³ de benzène, sont versés goutte à goutte dans la masse réactionnelle; élévation sensible de température. La liqueur homogène est aban-

(6) G. VAVON et ANZIANI, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2, 2085.

donnée quelques heures, puis hydrolysée par de la glace et de l'acide chlorhydrique dilué. La couche éthéro-benzénique est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium et rectifiée; après départ des solvants, on obtient les fractions suivantes sous 15 mm. :

1. 75°-85° 30 g. (palier vers 78°)	3. 95°-105° 20 g. (palier vers 103°)
2. 85°-95° 6 g.	4. résidu 1 g.

La fraction 1 est constituée par de la *tétraméthylcyclohexanone*, on l'identifie par son odeur et son point d'ébullition (Sarkis indique 76-77° sous 17-18 mm.).

La fraction 3 est la *pentaméthyl-2.2.5.6.6-heptanol-5-one-3* caractérisée par son point d'ébullition, $E_{b_{15}}$: 103-105° (1) et par sa déshydratation en cétone α -éthylénique.

(Faculté des Sciences et Ecole de Chimie industrielle de Lyon.)

N° 15. — Note de laboratoire. Dosage du phtalate d'éthyle en présence d'huiles essentielles, de parfums naturels et de parfums synthétiques; par Y. R. NAVES et S. SABETAY.

(7.11.1937.)

Le phtalate diéthylique, $C_6H_4(CO_2C_2H_5)_2$ ⁽¹⁾⁽²⁾ est de plus en pins utilisé comme fixateur et comme diluant des produits de parfumerie. Il y a cependant des cas où son addition n'est pas justifiée, par exemple dans les concrètes et les absolues des fleurs qui sont vendues sous la désignation « produits naturels garantis purs » et où, cependant, on le rencontre très fréquemment (1), ainsi que dans les baumes employés également en pharmacie, tel le baume du Pérou. Les quantités croissantes de phtalate d'éthyle qui sont apportées dans les parfums proprement dits par diverses matières sont telles qu'on ne ressent presque plus le besoin d'employer d'autres fixateurs synthétiques. L'emploi du phtalate d'éthyle bénéficie indûment d'une grande tolérance, à un point tel que son addition n'est plus considérée comme une falsification grossière.

Une méthode de dosage rapide et suffisamment exacte peut rendre de grands services. Deux procédés, entre autres, sont susceptibles d'intéresser les chimistes : le procédé au phtalate de potassium et le procédé au phtalate de plomb. Sans entrer dans les détails bibliographiques, dont nous réservons l'exposé pour une revue de parfumerie, nous allons montrer que ces deux procédés, mis au point, se complètent et, se distinguent par leur grande simplicité.

1. *Procédé au phtalate dipotassique.* — J. A. Handy et L. F. Hoyt (2) ont établi son principe, et en 1929, H. Walbaum et A. Rosenthal (3) ont décrit son application à l'analyse des produits de

(1) Y. R. NAVES, S. SABETAY et L. PALFRAY : *The analysis of the « natural perfumes »*, *The Perfumery and Essential Oil Record*, 1937, p. 327-337.

(2) J. A. HANDY et L. E. HOYT, *J. Am. Pharm. Ass.*, 1926, 15, 454.

(3) H. WALBAUM et A. ROSENTHAL, *Bericht, von SCHIMMEL et Co, Jubiläums Ausgabe*, 1929, p. 195.

parfumerie. Il consiste à chauffer, au bain-marie, le produit contenant le phtalate d'éthyle avec un excès d'une solution N/2 de potasse dans l'alcool à 96 0/0 (4); le phtalate de potassium, insoluble, est séparé par filtration et séché 1 h. à 110°; son poids, multiplié par le facteur, 0,917 donne la quantité de phtalate d'éthyle contenue dans la prise d'essai.

Ce procédé n'est pas spécifique car d'autres esters présents dans les produits naturels [benzoates, cinnamates, etc. (5)] divers esters synthétiques (oxalates, tartrates, citrates, phosphates, etc.) ou dérivés halogénés (ω -bromostyrolène, acétate du trichlorométhylphénylcarbinol) donnent des sels de potassium peu solubles dans l'alcool. D'autre part, le précipité chauffé à 110° sans précautions spéciales, contient plus ou moins du complexe $C_8H_4O_4K_2, C_2H_5OH$ (6), comme on peut s'en convaincre en faisant un dosage selon Zeisel.

Nous avons étudié cette méthode et nous recommandons de procéder de la façon suivante :

Dans un erlenmeyer muni d'un tube réfrigérant et immergé dans le bain-marie, sans ajouter de pierre ponce, mais en utilisant si l'on veut une cloche de Gernez, on chauffe à reflux 1 à 2 g. du produit à analyser avec un excès (25 cm³ par ex.) de solution N/2 de potasse dans l'alcool absolu du commerce (99,7 à 99,9 0/0). Après une heure d'ébullition, on rince le réfrigérant avec 5-10 cm³ d'alcool absolu qu'on réunit à la liqueur de saponification. On place la fiole dans la glace. On essore sur un petit Buchner ou sur un creuset en verre fritté G3 ou G4. On lave par 30 à 50 cm³ d'alcool absolu glacé. Le précipité, séparé du papier, ou laissé dans le creuset, est porté à l'étuve à 140°, ou préalablement humecté d'eau, à l'étuve à 105-110°, jusqu'à constance de poids. Ainsi traité, il ne contient plus d'alcool, l'essai selon Zeisel est négatif. Le poids trouvé, multiplié par 0,917, donne la quantité de phtalate d'éthyle contenue dans la prise d'essai.

Exemples :

Produit étudié ou a pris uniformément 2 cm ³	Poids de phtalate d'éthyle ajouté (en g.)	Poids de phtalate de K trouvé (en g.)	Poids de phtalate d'éthyle dosé (en g.)
Ess. de bergamote...	0,2250	0,2410	0,2210
— — —	0,4493	0,4890	0,4485
— — —	0,6520	0,7080	0,6492
Ess. de santal.....	0,1320	0,1420	0,1300
— — —	0,3078	0,3265	0,2994
— — —	0,6130	0,6665	0,6112
Terpioéol	0,2415	0,2675	0,2453
— — —	0,5010	0,5565	0,5190
— — —	0,6580	0,7230	0,6630
Ess. vétyver.....	0,2483	0,2640	0,2420
— — —	0,4070	0,4400	0,4030
— — —	0,6195	0,6765	0,6200

(4) A. ROSENTHAL, communication privée du 15 avril 1934.

(5) S. SABETAY, *Ann. fals. fraudes*, 1935, 28, 100; BENNETT et GARRATT, *Perf. Ess. Oil. Rec.*, 1923, 14, 359.

(6) C. P. A. KAPPELMEIER, *Farbenzeitung*, 1935, 40, 1142; A. RUFF et A. KRYNICKI, *Farbenzeitung*, 1935, 41, 115; C. P. A. KAPPELMEIER, *ibid.*, p. 161.

Produit étudié	Poids de pht. éthyle ajouté (en g.)	Poids de pht. de plomb pesé (en g.)	Poids de pht. d'éthyle dosé (en g.)	O/O du pht. ajouté
Phthalate secl.....	0,5215	1,0252	0,6130	117,0
—	0,6165	1,2273	0,7840	118,7
—	0,6780	1,3400	0,8010	118,2
Acide phtalique 0,4805 g.	0	1,2210	0,5420	112,5
Mélange de 2 cm ³ ess. de bergamote, 0,7835 g. benzoate de méthyle.....	0,5920	1,0695 (1)	0,6510	(en acide) 110,0
Mélange de 2 cm ³ ess. de bergamote, 0,5925 g. de benzoate de méthyle et 0,6540 g. cinnamate de méthyle.....	0,7270	1,3080 (2)	0,8363	115,0

(1) Poids des sels de K insolubles dans l'alcool : 0,9475 g.
(2) — — — — — : 1,4140 g.

En présence d'autres acides dont les sels de potassium sont insolubles dans l'alcool, il importe de contrôler, par exemple par la formation de la phtaléine du phénol ou de la résorcine et, éventuellement de l'éosine, si le précipité contient du phtalate de potassium. Dans le cas du baume du Pérou pur, le précipité est constitué par un mélange de benzoate et de cinnamate.

2. *Procédé au phtalate de plomb.* — Une séparation rapide de l'acide phtalique est possible par le moyen de son sel de plomb. Le phtalate de plomb est peu soluble dans l'eau (7).

Le procédé n'est pas spécifique puisque les oxalates, les citrates, les phosphates, etc., donnent également des sels de plomb insolubles. Ces esters sont aussi des agents de coupage mais moins fréquemment utilisés (8). En leur absence, on procède comme suit :

Le précipité des sels de potassium est dissous dans 30 à 50 cm³ d'eau. On ajoute 2 cm³ d'acide acétique. Si un précipité se forme, on le sépare par filtration ou par essorage et il est recommandable d'extraire le liquide au benzène. La fraction aqueuse est traitée, presque à l'ébullition, par 30 cm³ d'une solution d'acétate de plomb à environ 10 O/O. Ou refroidit, on décante à plusieurs reprises, on filtre, et on lave le précipité avec le minimum d'eau froide additionnée de quelques gouttes d'acide acétique, et jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne plus d'iodure de plomb par action de l'iodure de potassium. On sèche à 105-110°, ou mieux à 140°, jusqu'à constance de poids.

Le poids trouvé, multiplié par 0,7335, donne avec un excès de 10 à 20 O/O la quantité de phtalate d'éthyle présente dans la prise d'essai (9). On s'assure de l'identité du sel de plomb par la formation de phtaléines.

(7) Application au dosage des dérivés phtaliques dans les laques et les vernis, voy. E. FONROBERT et A. MÜNCHMEYER, *Farbenzeitung*, 1936, 41, 747; et P. BRÜCKEL, *Zentr. von Farbe und Lack*, 1936, p. 451.

(8) D'ailleurs, en leur présence, on peut déterminer, par la précipitation des sels de plomb et le dosage du plomb, un indice d'acides polycarboniques.

(9) Le seul phtalate de plomb qui, à notre connaissance, est décrit avec certitude dans la littérature est le phtalate normal. Comme l'ordre de précision du dosage étudié ici suffit largement aux besoins techniques, nous avons jugé superflu d'étudier la nature du sel de plomb précipité, qui paraît plus ou moins mélangé de sels basiques.

Cas du baume du Pérou. — Le baume du Pérou contient des benzoates et des cinnamates. Lors de la saponification alcaline, on obtient des sels de potassium insolubles dans l'alcool. En plus des essais fastidieux prescrits par les pharmacopées et de l'indice de méthyle recommandé récemment par M. Janot et S. Sabetay (10) nous conseillons d'effectuer le dosage du phtalate d'éthyle au moyen du phtalate de plomb, car le « baume » commercial est souvent coupé de phtalate d'éthyle.

Exemples. — 1,9235 g. d'un baume d'origine certaine (collection M. Janot) ont donné 0,4655 g. de sels insolubles dans l'alcool et aucune trace de phtalate de plomb.

2,0275 g. d'un baume commercial « incolore », ont donné 1,8369 g. de sels de potassium insolubles dans l'alcool et 2,3020 g. de sels de plomb insolubles, ce qui correspond à 1,2125 g. de phtalate d'éthyle (59,8 0/0). La présence de phtalate de plomb a été confirmée par la formation de fluorescéine.

N° 16. — Recherches sur les complexes de Werner. — Absorption et activité optique de composée du cobalt à deux noyaux, par Jean-Paul MATHIEU.

(15.11.1937.)

Etude de l'absorption, du pouvoir rotatoire et du dichroïsme circulaire dans le spectre visible. Relation avec la configuration.

On doit à Werner (1) la préparation des rares complexes polynucléaires actifs connus actuellement. Le but de ce mémoire est d'examiner, de plus près que ne pouvait le faire Werner, les propriétés d'ions complexes du type $[en_2Co\overset{x}{\underset{y}{\text{>}}Co}en_2]$, x et y désignant des radicaux de liaison (ponts) bicoordinés.

Dans les composés de ce genre, les deux groupes $\text{>Co}en_2$ ont nécessairement une structure *cis*, et par suite, n'admettent ni plan, ni centre de symétrie. Malgré l'identité de leur composition, ces deux groupes peuvent n'être pas identiques, dans un ion donné, car l'expérience montre (2) que l'un des atomes de cobalt peut avoir l'électrovalence 3, l'autre l'électrovalence 4. Nous appellerons « complexes mixtes » les composés de ce genre. Comme chacun des groupes $\text{>Co}en_2$ possède la configuration *d* ou *l*, on peut alors prévoir l'existence de quatre formes du complexe mixte, toutes actives :



a et *b* d'une part, *c* et *d* de l'autre, forment des racémiques.

Si les atomes de cobalt ont tous deux l'électrovalence 3, les groupes $\text{>Co}en_2$ deviennent identiques, et l'on prévoit, pour le com-

(10) M. JANOT et S. SABETAY, *Bull. Sciences Pharmacol.*, 1935, 42, 529.

plexe à deux noyaux, trois formes : *dd*, *ll*, *dl*. Les deux premières sont actives et peuvent former un racémique par leur union ; la dernière est inactive par nature (*méso*), car l'ion admet un plan de symétrie, si les ponts x et y possèdent eux-mêmes une symétrie assez élevée. On trouvera en (3) une discussion de ce dernier point. Werner (4) a préparé les trois formes prévues du complexe $\text{Br}_4[\text{en}_2 \text{Co} \langle \text{NH}_2 \rangle \text{Co en}_2]$.

Il est parfois possible de passer d'un complexe actif contenant un atome de cobalt tétravalent à un complexe où les deux atomes de cobalt sont trivalents. Dans tous les cas observés, quelle que soit la nature des ponts x et y , le complexe auquel on aboutit est actif. Cela prouve que, parmi les quatres formes prévues pour le complexe mixte, on ne connaît que les formes *a* et *b* : car, si l'on parlait de *c* ou *d*, on obtiendrait nécessairement un composé *méso*.

Préparations et méthodes de mesures.

Le composé actif à partir duquel se préparent directement tous les autres $\text{Br}_4[\text{en}_2 \text{Co} \langle \text{NH}_2 \rangle \text{Co en}_2] + 5 \text{H}_2\text{O}$. Pour la préparation et le dédoublement de ce composé, j'ai suivi les méthodes de Werner sans rencontrer de difficultés (2, 1).

J'ai essayé de dédoubler le composé $[\text{en}_2 \text{Co} \langle \text{OH} \rangle \text{Co en}_2]^{++++}$ qui présente l'intérêt de posséder deux ponts identiques. Il s'obtient par une conjugaison, accompagnée de deshydratation, de deux molécules de $\text{S}_2\text{O}_6[\text{Co en}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]$. Cette réaction se fait sur le sel *solide*, soit par la chaleur (2), soit sous l'action de l'anhydride acétique (11). J'ai traité le produit obtenu par l'une ou l'autre méthode, par le *d*. camphresulfonate d'argent ou par le *d*. bromo-camphresulfonate d'argent. Les cristallisations fractionnées donnent d'abord des lamelles hexagonales bien formées, puis des produits vitreux ; mais les diverses fractions possèdent le même pouvoir rotatoire, et les bromures qui en dérivent sont toujours inactifs. Il est peu probable que cet échec soit dû à la racémisation immédiate de l'ion étudié, car on verra plus loin que le groupe -OH- forme un pont très robuste. Mais on peut penser qu'à l'état solide, le sel $\text{S}_2\text{O}_6[\text{Co en}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]$ racémique est peut-être formé par une alternance régulière d'ions *d* et *l*, de sorte que la conjugaison de deux ions nécessaire à la formation du complexe à deux noyaux, donnerait exclusivement naissance à la forme *méso* ; ce qui ne se produirait pas si les ions à un noyau étaient répartis au hasard, comme dans un fluide. L'interprétation précédente manque évidemment de preuve positive ; pour lui en donner une, il faudrait montrer que la formation de l'ion $[\text{en}_2 \text{Co} \langle \text{OH} \rangle \text{Co en}_2]^{++++}$ à partir de l'ion $[\text{Co en}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^{++}$ actif, donne une forme active ; mais je n'ai pu tenter l'expérience, car je n'ai pas réussi à dédoubler le composé $\text{Br}_2[\text{Co en}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]$.

Les méthodes de mesures de l'absorption k , de la rotation $[M]$ et

du dichroïsme circulaire $[\Delta]$, ont été décrites ailleurs (5). Toutefois, il a été nécessaire de faire des mesures de rotation jusque $0,71 \mu$, dans une région du spectre où le composé étudié était absorbant, et l'œil peu sensible. J'ai photographié le spectre de la lumière d'un arc au fer, qui traversait la substance et un dispositif à pénombre formé d'un biquartz mince. On cherchait par tâtonnements à compenser la rotation de la substance par celle du polariseur.

Résultats.

Les figures 1 et 2 donnent l'absorption des composés étudiés, en solutions aqueuses, de concentration moléculaire voisine de $2.5 \cdot 10^{-3}$.

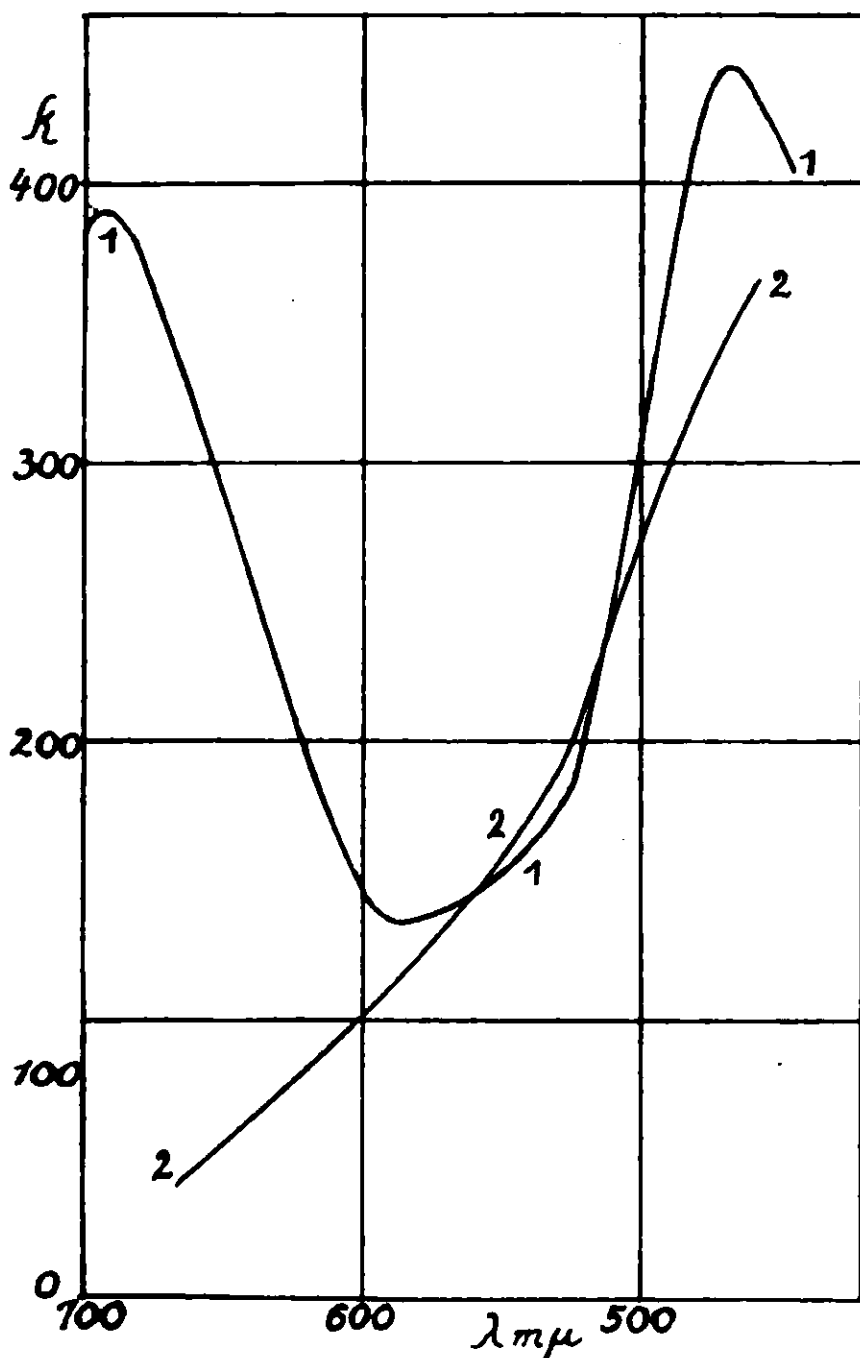
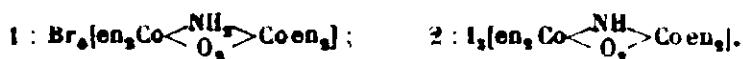


Fig. 1.



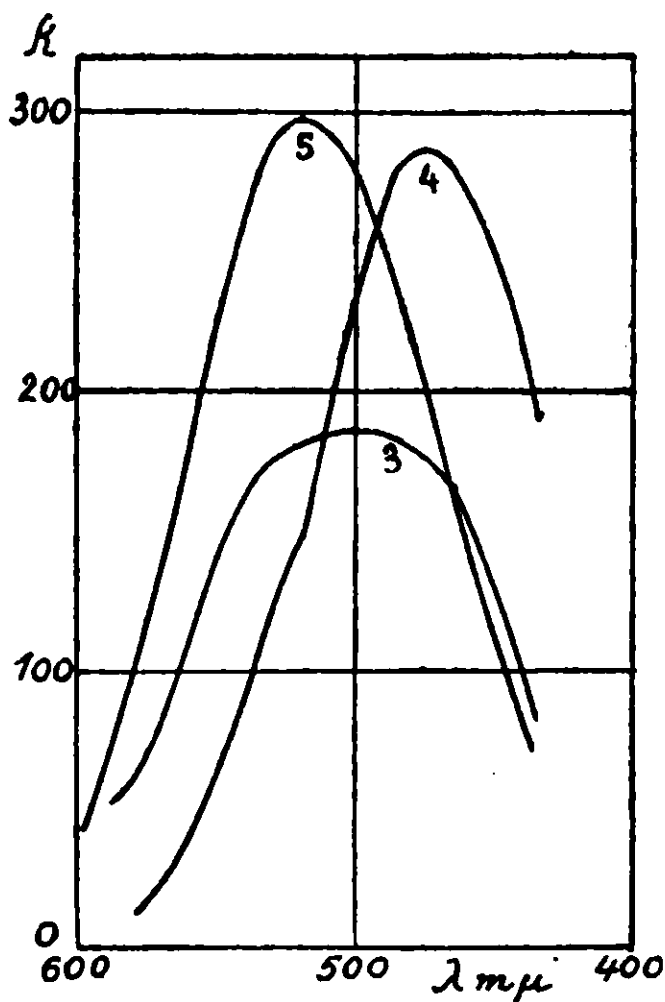


Fig. 2.

3 : $I_4[en_2Co\langle\begin{smallmatrix} NH_2 \\ OH \end{smallmatrix}\rangle Co en_2]$; 4 : $Br_4[en_2Co\langle\begin{smallmatrix} NH_2 \\ NO_2 \end{smallmatrix}\rangle Co en_2]$; 5 : $(NO_2)_3[en_2Co\langle\begin{smallmatrix} NH_2 \\ SO_4 \end{smallmatrix}\rangle Co en_2]$.

Les figures 3 à 7 montrent la rotation moléculaire $[M]$ (points clairs) et le pouvoir dichroïque moléculaire $[\Delta]$ (points noirs), du composé $Br_4[en_2Co\langle\begin{smallmatrix} NH_2 \\ O_2 \end{smallmatrix}\rangle Co en_2]$ dérivé du *d*-bromocamphresulfonate le moins soluble, et des complexes préparés par substitution à partir du composé précédent.

Voici les valeurs de $[M]_{546}$ pour ces divers complexes en solutions fraîches :

$\begin{smallmatrix} NH_2 \\ O_2 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} NH_2 \\ O_2 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} NH_2 \\ NO_2 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} NH_2 \\ OH \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} NH_2 \\ SO_4 \end{smallmatrix}$
- 6750°	- 6500°	+ 1700°	+ 4000°	- 13.700°

L'activité optique de tous ces complexes est assez stable pour permettre les mesures sans difficultés. Parfois la racémisation est très lente, à la température ordinaire : ainsi le pouvoir rotatoire de $I_4[en_2Co\langle\begin{smallmatrix} NH_2 \\ OH \end{smallmatrix}\rangle Co en_2]$ ne change pas en six mois. Par contre, le composé $(NO_2)_3[en_2Co\langle\begin{smallmatrix} NH_2 \\ SO_4 \end{smallmatrix}\rangle Co en_2]$ montre une mutarotation sans changement net de couleur :

Temps.....	0	1 jour	4 j.	6 j.	10 j.	6 mois
$[\alpha]_{D_{20}}^{25}$	-13.700	-6000	-1500	0	0	+2500

Il est possible que cette mutarotation vienne du remplacement du groupe de liaison SO_4 par H_2O , car on peut déceler des ions SO_4^{--} dans les solutions vieilles.

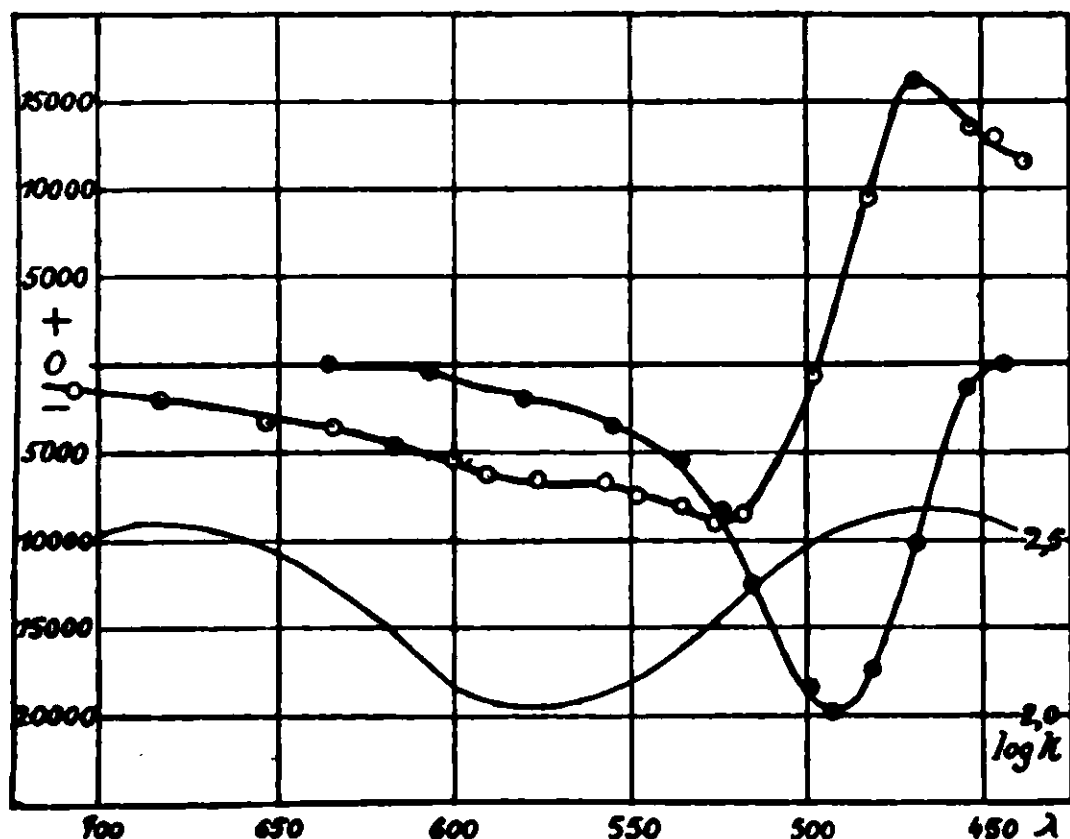


Fig. 2.



Le pouvoir rotatoire des complexes mixtes diminue assez rapidement, en même temps que leur couleur change. Celle du composé aminoperoxo passe du vert au brun rouge. Ces transformations mériteraient une étude.

Chez les deux complexes mixtes, on distingue, dans la partie visible du spectre, deux bandes, bien isolées pour le composé aminoperoxo, et situées à $690 \text{ m}\mu$ et $470 \text{ m}\mu$; peu nettement séparées chez le composé iminoperoxo, mais situées probablement à $575 \text{ m}\mu$ et vers $430 \text{ m}\mu$. L'étude de l'effet Cotton permet de préciser leur place, comme je l'ai dit d'ailleurs (6). Si l'on admet que ces bandes d'absorption sont deux à deux des bandes « correspondantes » (7), — ce dont il n'existe pas de preuve expérimentale — on voit que l'effet Cotton des bandes de faible longueur d'onde est fortement négatif chez les deux composés. Par contre, tandis que la première bande du composé iminoperoxo possède un dichroïsme circulaire nettement positif, la bande du composé aminoperoxo située dans le rouge ne montre pas d'effet Cotton appréciable.

On peut se demander si la présence de la bande d'absorption de grande longueur d'onde n'est pas liée à la tétravalence de l'atome

de cobalt, car les complexes qui contiennent deux atomes de cobalt trivalent ne possèdent qu'une bande dans le visible. Les mesures

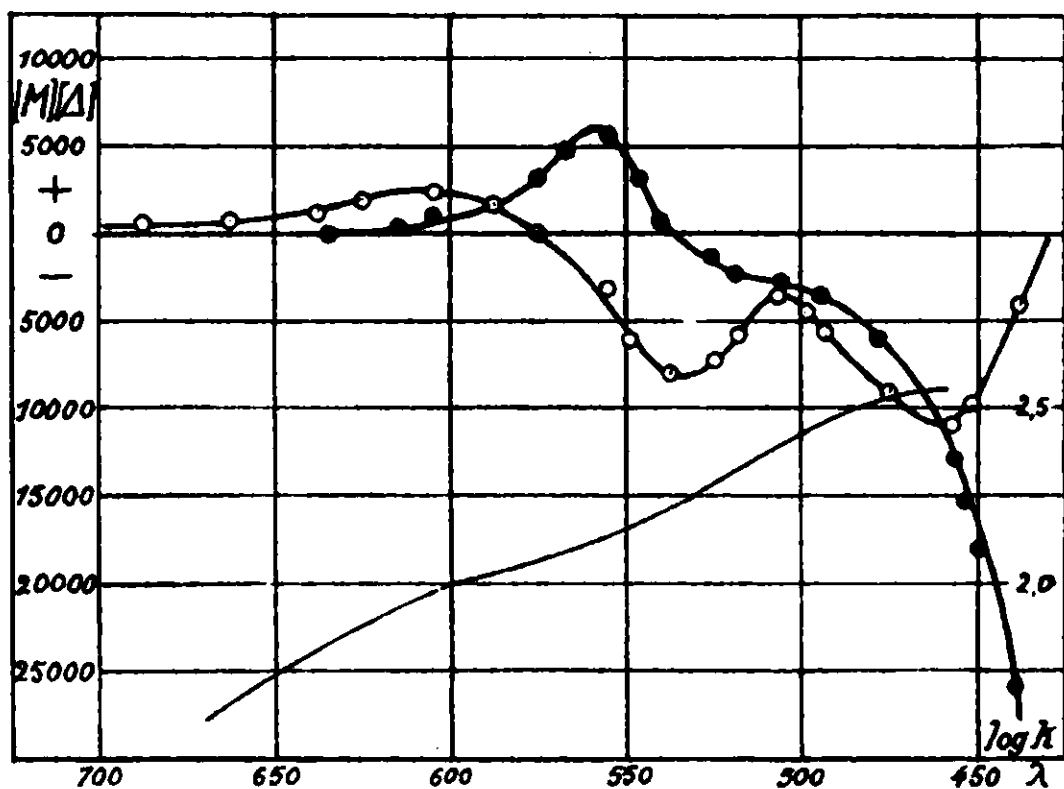


Fig. 4.

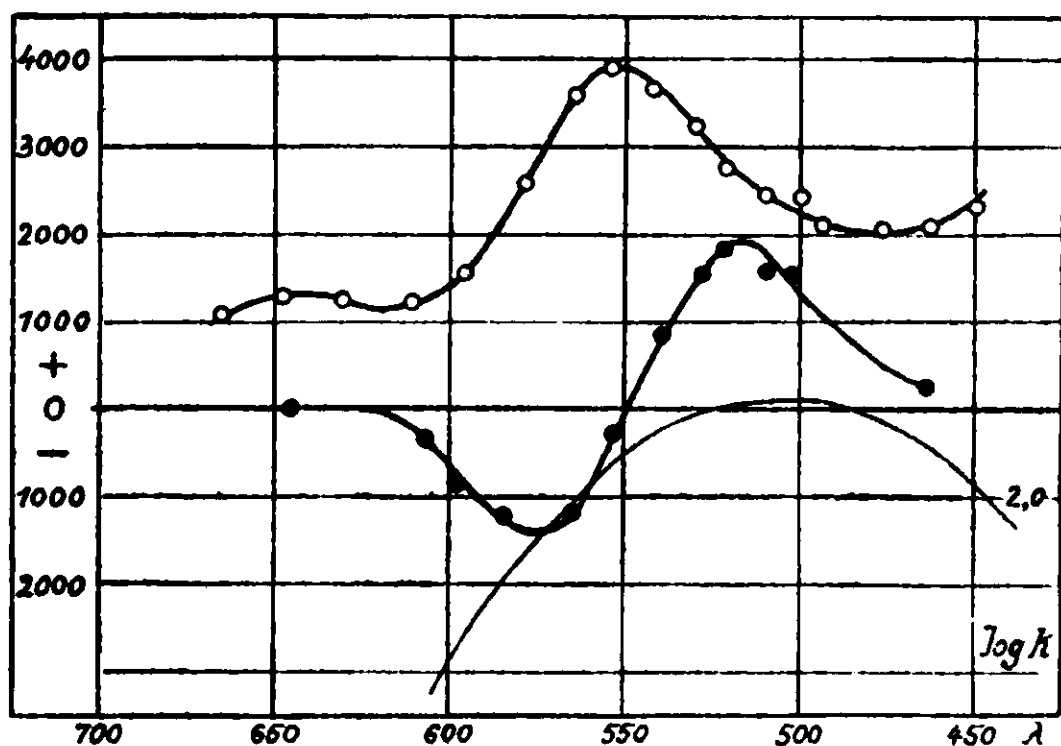
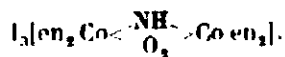


Fig. 5.



d'absorption montrent que la bande du composé $\langle \text{NH}_2 \rangle_{\text{OH}}$ est très dissymétrique, et se décompose en deux bandes, l'une ayant son maximum à 570 m μ , ($k_m = 50$), l'autre vers 505 m μ ($k_m = 185$). La bande de $\langle \text{NH}_2 \rangle_{\text{NO}_2}$ est légèrement dissymétrique vers les grandes longueurs d'onde. La bande de $\langle \text{NH}_2 \rangle_{\text{SO}_4}$ est symétrique en longueurs d'onde.

Mais, ainsi qu'il arrive souvent (7), la décomposition en deux bandes est rendue manifeste, chez ce dernier composé, par les mesures de dichroïsme circulaire.

Le problème des configurations absolues (5, 8, 9) a été posé, pour cette classe de complexes, par Werner (10). Les réactions de substitution qui transforment le composé aminoperoxo en tous les autres complexes, ne s'accompagnent très vraisemblablement pas d'une inversion de Walden, car une seule place de coordinence de chacun des atomes de cobalt devient libre au cours de ces réactions. Il s'ensuit que les configurations des divers produits sont toutes les mêmes. Le composé $\langle \text{NH}_2 \rangle_{\text{NO}_2}$ a été dédoublé (4) : le bromure dérivé du *d. b. c. s.* le moins soluble a le même signe optique que le composé de la figure 6. La règle des solubilités et la méthode chimique s'accordent donc pour donner la même configuration relative à tous les complexes étudiés dans ce mémoire. Or, les valeurs de $[M]_{546}$

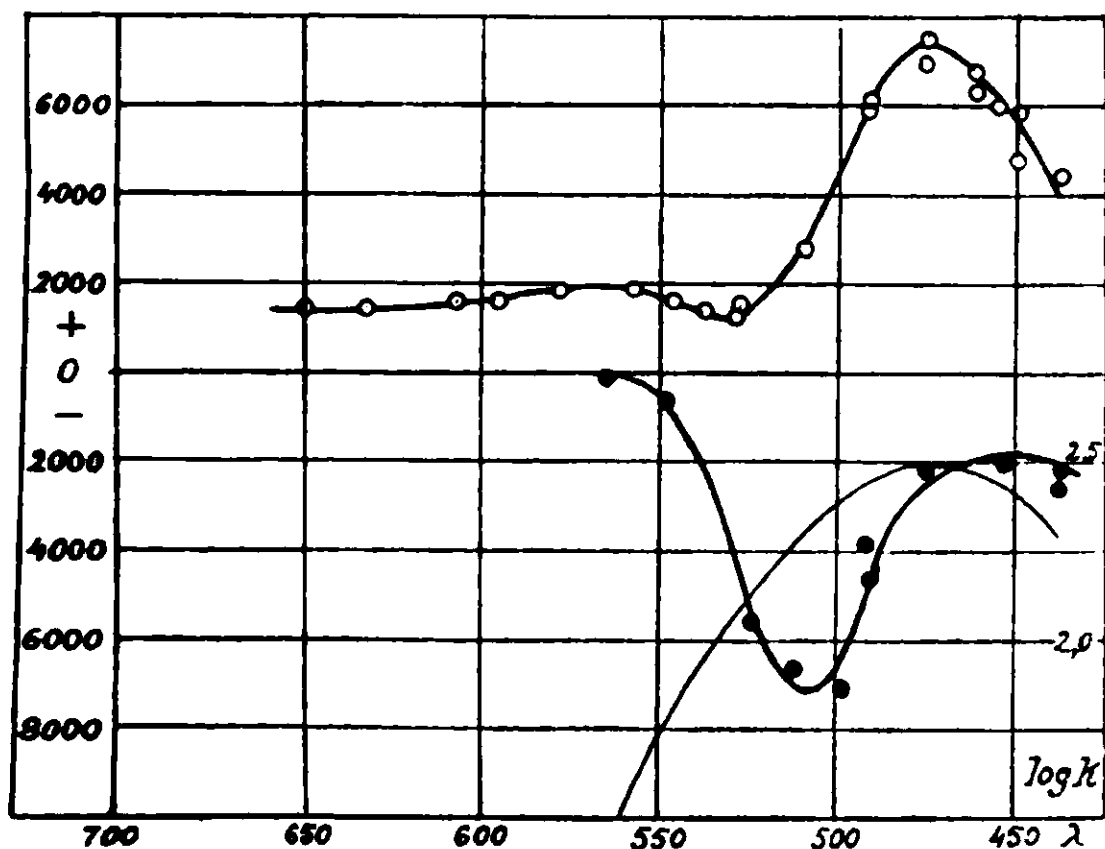


Fig. 6.



ont des signes quelconques ; mais peut-on, du moins, déterminer les configurations en comparant l'effet Cotton des bandes correspondantes (8) ? On voit, au premier examen des figures 3 à 7, que le dichroïsme circulaire ne possède pas le même signe chez tous ces composés, et que, pour un même composé, il peut changer de signe dans le domaine spectral étudié. La comparaison optique des configurations rencontre ici des difficultés déjà signalées (6).

Le problème qui se pose ici est d'ailleurs plus compliqué que celui de la configuration des complexes à un seul atome central. En effet, si l'on se borne au cas où les deux atomes de cobalt sont trivalents, on peut considérer l'ion $[\text{en}_2 \text{Co} \begin{smallmatrix} \nearrow \alpha \\ \searrow \gamma \end{smallmatrix} \text{Co en}_2]$ comme un assemblage de deux résonateurs *dissymétriques* identiques $>\text{Co en}_2$, couplés plus ou moins fortement par l'intermédiaire des groupes de liaison α et γ . Ce couplage doit décomposer chacune des vibrations propres des groupes $>\text{Co en}_2$ en deux autres, dont

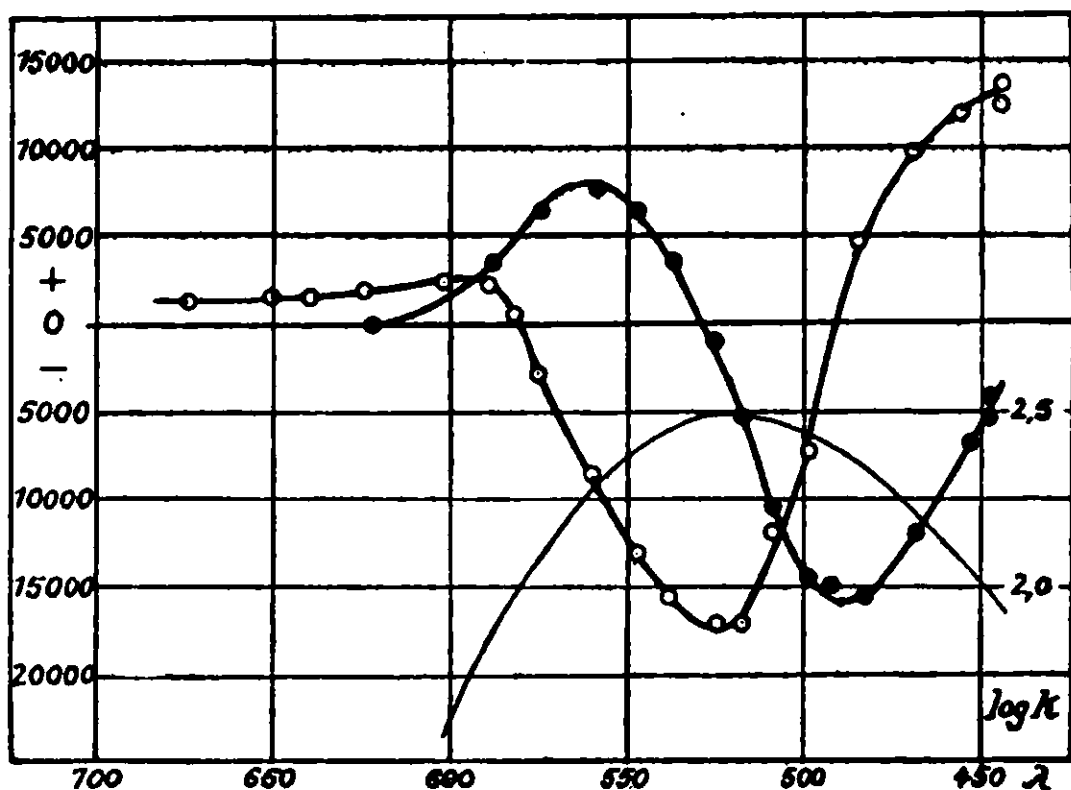
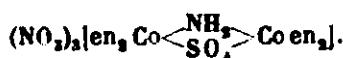


Fig. 7.



les fréquences sont d'autant plus éloignées que le couplage est plus serré. Peut-être doit-on interpréter ainsi le manque évident d'homogénéité de la bande d'absorption située dans le visible, et les variations de $[\Delta]$ dans la bande. D'après cela, l'intensité du couplage croîtrait dans l'ordre des substitutions $\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{OH}$. Dans cet ordre également, on observe une décroissance très forte de l'effet global de la bande étudiée sur le pouvoir rotatoire, puisque

la valeur absolue maxima du dichroïsme circulaire $[\Delta]$ passe de 1600° à 2000° .

Il existe peut-être un rapport entre la force du couplage exercé par les groupes de liaison et leur labilité chimique : la facile substitution de SO_4 par H_2O , que nous avons supposée, et la permanence du pouvoir rotatoire du composé $\langle \text{NH}_2 \rangle_{\text{OH}}$ parlent dans ce sens. Une relation du même genre a été signalée au sujet des composés $[\text{M A}_3]$ (5).

En somme, chez les complexes à deux noyaux, les phénomènes d'activité optique doivent être beaucoup plus compliqués que chez les composés à un seul atome central. L'expérience montre que la comparaison optique des configurations, qui a été établie pour des complexes de structure beaucoup plus simple, devient, dans le cas étudié ici, trop incertaine pour garder une valeur pratique.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) A. WERNER, *Ber.*, 1914, 47, 1961.
- (2) A. WERNER, *Ann.*, 1910, 375, 61.
- (3) J.-P. MATHIEU, Conférence, à paraître prochainement dans le Bulletin.
- (4) A. WERNER, *Ber.*, 1913, 46, 3674.
- (5) J.-P. MATHIEU, *J. Chim. Phys.*, 1936, 33, 78.
- (6) J.-P. MATHIEU, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 476.
- (7) J.-P. MATHIEU, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 463.
- (8) W. KUHN et K. BRIN, *Z. phys. Chem. B.*, 1934, 24, 335.
- (9) F. M. JAEGER, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 1201.
- (10) A. WERNER, Conférence, *Bull. Soc. Chim.*, 1912, 11.
- (11) J. DUBSKY, *J. Prakt. Chem.*, 1914, 90, 70.

(Collège de France : Laboratoire de M. le Professeur Delépine).

(Sorbonne : Laboratoire de M. le Professeur Cotton).

BIBLIOGRAPHIE

La fluorescence en biochimie ; par Ch. DHÉRÉ, 1 vol., 320 p., 56 fig., *Press. Univ. Paris*, éd., 1937, vol. XXI de la collec. Problèmes biologiques.

L'ouvrage du Prof. Dhéré est une monographie très importante et sans équivalent. Il comporte à la fois la description de l'appareillage nécessaire à l'excitation, à l'observation et à l'enregistrement spectrographique de la fluorescence et la description des caractères présentés par celle-ci dans le cas de tous les corps biologiques actuellement étudiés (protides, glucides, lipides, alcaloïdes, pigments porphyriques et dérivés, vitamines, hormones, enzymes). Il est à peine besoin de rappeler combien le Prof. Dhéré était qualifié par ses travaux pour mener à bien la rédaction d'un tel volume.

On trouvera dans celui-ci non seulement une documentation complète sur les questions traitées, mais encore la reproduction et le commentaire de très nombreuses données numériques. Enfin l'auteur s'est particulièrement attaché à montrer les possibilités d'application très nombreuses des faits acquis et les possibilités d'extension des recherches antérieures. L'intérêt d'une telle publication est tel que, grâce à elle, tout chimiste pourra sans aucune difficulté se mettre au courant des résultats déjà donnés par l'étude de la fluorescence de nombreux corps organiques et disposera des documents utiles à l'organisation matérielle des recherches sur ce sujet.

J. ROCHE.

Traité de Chimie Organique publié sous la direction de V. GRIGNARD, G. DUPONT et R. LOCQUIN. Secrétaire général : Paul BAUD. T. V un volume grand in-8° de 1047 pages. Paris, Masson et C^o, 1937.

Ce n'est pas sans émotion que les nombreux chimistes qui gardent pieusement la mémoire de Victor Grignard salueront la parution du tome V du traité de Chimie Organique conçu et élaboré par le Maître si prématurément arraché à la Science.

N'y trouveront-ils pas, en effet, l'exposé de la découverte qui par sa commodité, sa généralité et sa fécondité devait permettre à une multitude de chercheurs d'atteindre un but qui fut souvent demeuré inaccessible ou qui se fut révélé si difficile à approcher qu'il eût découragé les plus tenaces d'entre eux.

C'est au Professeur Courtot, élève, collaborateur et ami de Victor Grignard, qu'a échu la difficile besogne de rédiger le chapitre consacré aux composés organomagnésiens. L'importante contribution personnelle que ce savant a apportée à l'étude de ces composés et la publication, en 1926, de la remarquable monographie qu'il leur a consacrée et que tous les lecteurs de notre bulletin ont eu l'occasion de consulter, le qualifiaient particulièrement pour mener à bien cette tâche spécialement délicate.

L'exposé de M. Courtot comprend plus de 400 pages et fait état de plus de 2.000 indications bibliographiques. De tels chiffres et singulièrement le dernier, rapprochés de la date de la 1^{re} communication de Grignard (1900) illustrent de la plus objective façon l'importance de la découverte des organomagnésiens. Existe-t-il dans l'histoire de la chimie organique une autre découverte qui ait suscité un nombre aussi élevé de recherches, s'exerçant dans des domaines tellement divers, qu'il n'est presque pas exagéré de dire qu'il n'est pas un chapitre de cette science auquel elle n'ait apporté le puissant et décisif appui de ses lumières ?

M. Courtot a conservé le plan de sa monographie de 1926. Après avoir examiné la constitution des composés organomagnésiens, il en met en lumière l'inlinie variété et il en étudie l'action sur les innombrables corps avec lesquels ils sont susceptibles de réagir, ordonnant cette dernière partie de son exposé en quatre chapitres principaux : action sur les molécules possédant un seul groupement fonctionnel, action sur les molécules contenant plusieurs fonctions

susceptibles de réagir simultanément, action sur les substances non carbonées, addition aux dérivés non saturés.

L'article du Prof. Courtot englobe, en réalité, la totalité des composés organométalliques qu'il étudie dans l'ordre de la classification des métaux. Près de 200 pages sont consacrées à ces composés en dehors des organomagnésiens et font de cet article un travail d'ensemble appelé à rendre les plus grands services aux chimistes de langue française.

La presque totalité du reste du tome V du traité de Chimie organique est réservée à l'étude des alcools. Elle comprend un exposé d'ensemble dû à M. Ch. Prévost dans lequel sont successivement, méthodiquement et clairement étudiés les généralités, les propriétés physiques et chimiques et les caractères différentiels des trois classes d'alcool et qui se termine par six monographies consacrées aux alcools saturés, éthyléniques, acétyléniques, cyclaniques, cycléniques et aromatiques.

La formation des alcools par voie biochimique fait l'objet d'un captivant chapitre dû à M. Cl. Fromageot. L'industrie de l'alcool méthylique de synthèse est traitée par M. J. Lichtenberger. M. Baud est l'auteur d'un article particulièrement important et documenté où sont successivement passées en revue la préparation de l'alcool éthylique à partir des principales matières premières utilisées à cet effet (betteraves, matières amylacées, matières cellulosiques, pommes, etc.), la fabrication par synthèse au départ de l'éthylène (la fabrication synthétique au départ de l'acétylène ayant été traitée, à propos de ce carbure, dans le t. III, par M. J. Lichtenberger) et l'obtention de l'alcool absolu.

Enfin, le tome V se termine par un chapitre consacré aux éthers-oxydes dû à M. le Chanoine Senderens. Il contribuera à rappeler aux chimistes la mémoire de ce génial chercheur dont le nom restera indissolublement lié au phénomène de la catalyse, l'un des plus beaux fleurons de l'Ecole chimique française. O. BAILLY.

Chimie générale, par A. BOUZAT, Doyen de la Faculté des Sciences de Rennes: 1 vol., 224 p., collection Armand Collin. Paris, 1936.

L'auteur destine son ouvrage « à la fois aux étudiants et aux personnes cultivées qui désirent se tenir au courant des progrès de la Science ». Le niveau du livre se trouve ainsi défini, et, comme nous verrons, le plan s'en trouve justifié. Voici les divers chapitres :

I. Mélanges hétérogènes. Mélanges homogènes. Corps purs. Corps simples (16 p.).

II. Lois des combinaisons en poids. Constitution de la matière. Notation chimique (23 p.).

III. Détermination des poids moléculaires par les méthodes physiques. Théorie des ions (34 p.).

IV. Formules de constitution. Valence. Isomérisie. Coordinence (28 p.).

V. Classification périodique des éléments. Décharge électrique

dans les gaz raréfiés. Spectres de rayons X. Radioactivité (27 p.).

VI. Constitution de l'atome. Isotopes. Désintégration et synthèse d'éléments. Théorie électronique de la valence (31 p.).

VII. Cinétique chimique (29 p.).

VIII. Statique chimique (26 p.).

Le livre est très clair. On voit immédiatement qu'il se distingue des ouvrages similaires par le fait que l'auteur insiste beaucoup plus sur les atomes et molécules considérés isolément que sur les systèmes chimiques, annexant ainsi à la Chimie générale des domaines généralement attribués à la Chimie physique. Il a raison de faire ainsi, car il intéressera plus, de cette façon, les lecteurs cultivés, et les étudiants trouveront dans les cours ou dans des livres plus amples les compléments nécessaires sur les systèmes chimiques. Le même souci nous semble expliquer que l'auteur, dans son exposé de la statique chimique, ne fasse aucun appel à la Thermodynamique : au point que la formule fondamentale de l'isochore de van't Hoff n'est pas même donnée comme conclusion de l'énoncé des lois de déplacement de l'équilibre (bien que l'auteur n'hésite pas à donner ailleurs des équations de difficulté mathématique comparable). De même la loi d'action de masse est démontré par le raisonnement cinétique de Guldberg et Waag. Celui-ci présente un intérêt historique certain ; il possède l'avantage didactique de mettre en lumière le caractère statistique de l'équilibre chimique. Mais la forme même de la démonstration prête à de graves critiques, et il nous semble nécessaire de toujours lui adjoindre au moins l'indication qu'il existe une démonstration thermodynamique de la loi d'action des masses, uniquement fondée sur les Principes et sur la loi des gaz parfaits. Ceci n'est pas une critique de la méthode adoptée par M. Bouzat, amplement justifiée par les dimensions de son livre et par l'absence systématique de toute allusion aux Principes de la Thermodynamique. Si nous avons quelque peu insisté sur ce point, c'est que la même constatation peut être faite dans d'autres traités récents de Chimie générale, où elle ne saurait s'expliquer comme dans le cas présent.

J. GUÉRON.

ERRATA

Mémoire **TABOURY** et **BERNUCHON**, p. 1858, ligne 26, *lire* : 1,5 0/0, *au lieu de* : 0,5 0/0.

Mémoire **TABOURY** et **BELLOT**, p. 1877, ligne 14, *lire* : la formation rythmique d'halogénures, *au lieu de* : formation d'halogénures.

Mémoire **TABOURY** et **BELLOT**, p. 1880, ligne 13, *lire* : empêchait leur formation, *au lieu de* : provoquait leur disparition.

CENTENAIRE

DE LA NAISSANCE

D'ARMAND GAUTIER

Lecture faite le 26 Novembre 1937
devant la Société Chimique de France,

Par M. Marcel DELÉPINE,

Professeur au Collège de France.

Le Conseil de la Société chimique de France s'est souvenu qu'Armand Gautier, membre de la Société dès 1863, en fut trois fois président : en 1876, en 1891 et en 1906. Lorsque fut célébré le cinquantenaire de la Société chimique en 1907, ce fut à Armand Gautier qui en vit le développement pour ainsi dire depuis son origine, que fut confié le soin d'évoquer l'évolution de la Société, de retracer les travaux de ses présidents successifs et ceux de ses autres membres dans les diverses branches de la Chimie. Cette œuvre historique magistrale, qui ne couvrit pas moins de 90 pages dans le volume du cinquantenaire, il tint à l'écrire pour l'honneur de notre Société; c'est là qu'on peut puiser toujours avec fruit d'innombrables et utiles renseignements biographiques.

Voilà des motifs déjà suffisants pour que le Conseil ait pensé, dans un sentiment de reconnaissance tout particulier, à célébrer le centième anniversaire de la naissance d'un de ses plus illustres présidents, mais il vient s'y ajouter naturellement l'éclat de sa production scientifique et c'est cela que je suis chargé de rappeler devant vous. C'est un grand honneur dont je remercie le Conseil de la Société. Peut-être est-ce à ma collaboration passagère pour un traité de Chimie organique que je le dois? En tous cas, je l'ai accepté avec empressement, en me souvenant des sentiments affectueux dont je fus l'objet en cette circonstance.

Je m'excuserai de ne pas vous présenter une biographie au sens ordinaire du mot et de me tourner davantage vers les travaux scientifiques. Si je ne vous présente pas de biographie, c'est que celle-ci a déjà été écrite, et combien éloquemment, lors du cinquantenaire scientifique d'Armand Gautier en 1911 et que des orateurs de haut talent l'exposèrent en des termes qu'il me serait infiniment difficile d'imiter, ce serait une véritable témérité que de vouloir dire autrement, avec moins d'éclectisme assurément, les éloges tombés en cette circonstance des lèvres de Haller, de Lan-

douzy, de Lippmann, de Hanriot, d'André Lefèvre, de Bayet, tout imprégnés d'amitié et d'admiration. Enfin notre *Bulletin* a déjà consacré de belles pages de M. Desgrez à la mémoire d'Armand Gautier, et Lebon dans ses « *Savants du jour* » lui a réservé un de ses volumes.

Mon rôle aujourd'hui sera plus modeste. Ce sera, de revivre entre nous quelques-unes des communications qu'il vint faire à cette même tribune, d'en dégager l'originalité, quitte même à parler des critiques qui parfois leur furent adressées.

On a entendu dire que les séances de notre Société manquent quelquefois d'animation, par suite d'absence de controverses. Ce reproche, on n'eût certes pas pu le faire à Armand Gautier : s'il prit ici la parole un nombre considérable de fois pour y exposer ses travaux personnels, il la prit un nombre non moins considérable d'autres fois pour des observations, des critiques, des réclamations, dont notre *Bulletin* a gardé la trace, et combien ont dû être omises ! Ce fut, en effet, un des côtés du caractère d'Armand Gautier que d'être exigeant pour ce qu'il croyait être son droit de priorité, et il intervenait en séance. C'était là, sans doute, une manifestation de son caractère méridional. Toute sa vie, il garda cette vivacité qui n'était que le reflet spontané d'une loyauté naturelle à toute épreuve. S'il intervenait, c'est qu'il pensait ainsi, avec bonne foi, et qu'il en supposait autant chez ces contradicteurs.

La tâche que j'ai assumée est considérable, tant fut diverse et féconde l'activité d'Armand Gautier qui a touché à la chimie, à la médecine, à la biologie et à l'hygiène. J'en extrairai les chapitres les plus importants.

Si j'ai affirmé tout à l'heure que je ne parlerai pas de la biographie d'Armand Gautier, il me faut pourtant dire par où il a passé, puisque aussi bien chaque étape lui créait des nécessités de travail qu'il fallait satisfaire.

Armand Gautier naquit à Narbonne le 23 septembre 1837 et mourut à Cannes le 27 juillet 1920. Son père, médecin, l'éduqua et l'instruisit jusqu'au seuil du baccalauréat. Dès ses études secondaires à Narbonne, sa prédilection pour la chimie se trahissait déjà par une curiosité telle que son répétiteur auquel il avait posé des questions précises sur les équivalents lui répondit : « Mon cher enfant, sur ces points-là, vous avez réfléchi mieux que moi ».

Bachelier, il vint à Paris en 1855 préparer le concours d'admission à l'Ecole polytechnique, mais la faiblesse de sa vue ne lui permit pas de poursuivre, et il revint chez lui dès le printemps de 1856. Son père l'envoya à Montpellier suivre librement les cours de lettres, de sciences et de médecine. Armand Gautier se détermina pour les sciences médicales, mais son père lui demanda instamment de ne jamais faire de clientèle et de suivre la voie des applications scientifiques.

Dès sa première année d'études médicales à Montpellier, il concourait pour entrer comme aide-préparateur au laboratoire de chimie. En 1858, il était nommé préparateur officiel des cours de Bérard et de Béchamp. C'est là qu'il sentit les défauts de l'enseignement en équivalents ; ayant lu les œuvres de Gerhardt et suivi les

cours de Chancel, il se convainquit de la logique et de l'avenir des doctrines dites atomistes. Il abandonna Montpellier dès qu'il eut acquis son diplôme de docteur en médecine et vint à Paris. Après avoir parfait son éducation mathématique et physique, à la Sorbonne et à l'Ecole des mines, il entra, en 1864, au laboratoire de Wurtz, à l'Ecole de médecine. Il devait ensuite accomplir toute sa carrière dans cette Ecole.

Docteur ès-sciences en 1869, agrégé à la Faculté de médecine aussitôt ; sous-directeur du laboratoire de Chimie à l'Ecole pratique des Hautes-Etudes de Henri Sainte-Claire Deville en 1869 ; directeur adjoint du Laboratoire de chimie biologique de la Faculté de médecine de Paris en 1874, puis directeur en 1875 ; chef de travaux pratiques de chimie en cette même Faculté en 1880, il devint le successeur de Wurtz en 1884, comme professeur titulaire de chimie médicale, ayant ainsi atteint le but principal de sa vie.

Je passe sur les honneurs que sa grande réputation lui valut : académie de Médecine, académie des Sciences, membre de nombreuses académies et sociétés scientifiques étrangères, décorations, etc,

La thèse de doctorat ès-sciences d'Armand Gautier porta sur un sujet de chimie pure ; par la suite, il s'occupa des principes naturels, de leurs variétés et de leurs évolutions. Il y eut une forte part de chimie biologique, comme il convenait à ses fonctions. Sa participation aux travaux du Conseil d'hygiène publique et de salubrité du département de la Seine dont il devint membre en 1880, ont été également une cause déterminante de bon nombre de publications d'Armand Gautier ; je ne compte pas les innombrables Commissions du même ordre dont il fit partie, ni les Conseils agricoles de toute nature auxquels il donnait joyeusement et inlassablement aussi une grande partie de son activité.

* * *

La première fois qu'apparut le nom de Gautier dans la science ce fut dans les comptes rendus des séances de la Société chimique de Paris, le 8 février 1859, en ces termes :

« M. C. Saint-Pierre, communique tant en son nom qu'en celui de M. Gautier, quelques observations concernant la préparation de l'acétone. Le procédé employé par les auteurs consiste à distiller un mélange intime de parties égales d'acétate de chaux et d'acétate de plomb desséché ; 1000 g. de ce mélange fournissent au moins 120 g. d'acétone. » On sait que Chancel, de Montpellier, avait pris une part active à l'étude de la constitution des acétones ; ce travail était en quelque sorte exécuté dans l'ambiance de son laboratoire.

Ceci dit, sans nous préoccuper de l'ordre chronologique, ce qui serait d'ailleurs impossible, car Armand Gautier avait presque toujours plusieurs sortes de recherches en cours, nous allons passer à celles qui attirèrent le plus son attention.

Son premier grand travail fut celui qu'il entreprit de 1865 à 1869, sur les nitriles et les carbylamines, à peine entré chez Wurtz. Ce travail, objet d'une thèse de doctorat ès-sciences, fit sensation. L'ori-

gine primordiale, d'après Armand Gautier même en fut le projet qu'il avait d'unir l'hydrogène phosphoré à l'iodure de cyanogène pour obtenir le phosphocyanamine $\text{PH}_2.\text{CN}$; au lieu de ce corps, il se forma de l'iodhydrate d'acide cyanhydrique, d'où une étude des propriétés et de la constitution des autres nitriles. Les premières recherches roulèrent donc sur la préparation des combinaisons de l'acide cyanhydrique et, plus tard, de l'acétonitrile, du propionitrile. avec les hydracides, acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique. Armand Gautier prépara même une combinaison du propionitrile avec le chlorure de bore. Pour expliquer l'existence de ces combinaisons, il considérait les nitriles et l'acide cyanhydrique lui-même comme des amines dans lesquelles un seul radical trivalent saturait les trois valences de l'azote, soit :



De sorte qu'il n'hésite pas à dire que l'iodhydrate, d'acide cyanhydrique est une sorte d'iodure d'ammonium $\text{I.N}(\text{CH})''' \text{H}$ dans lequel CH''' remplace trois atomes d'hydrogène du véritable iodure d'ammonium I.NH_4 .

Les acides organiques eux-mêmes s'unissent aussi aux nitriles, mais c'est pour donner des amides secondaires ; ainsi l'acétonitrile et l'acide acétique engendrent la diacétamide $\text{NH}(\text{CO}.\text{CH}_3)_2$.

Chemin faisant, Armand Gautier prépara en grandes quantités l'acide cyanhydrique pur ; il en étudia les constantes, ainsi que la courbe de fusibilité lorsqu'on le mélange avec l'eau. Il nota tout particulièrement les altérations de cet acide dès qu'il y a des traces d'ammoniaque. En étudiant plus spécialement la réaction de l'alcool sur les chlorhydrates d'acide cyanhydrique et de propionitrile, Armand Gautier obtint des chlorhydrates de bases dont la première fut appelée formodiamine CH_4N_2 , cette base était ainsi un isomère du cyanure d'ammonium ; elle était l'homologue inférieur d'une base $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2$ découverte par Strecker en chauffant le chlorhydrate d'acétamide en tube scellé à 200° . Armand Gautier donne à sa base la constitution $\text{CH.N}_2\text{H}_3$ qui devait devenir plus tard la formamidine $\text{CH}(\text{NH}')(\text{NH}_2)$, lorsque Wallach eut proposé la dénomination d'amidines à ces corps résultant de la substitution du groupe (NH') à l'oxygène des amides.

Mais tout ceci n'était qu'un hors-d'œuvre dans la thèse d'Armand Gautier qui contient comme seconde partie la découverte des carbylamines. Cette découverte magistrale est née de l'observation d'une propriété aussi inattendue que profondément intéressante du cyanure d'argent. Alors que le cyanure de potassium donne avec l'iodure d'éthyle de l'iodure de potassium et du propionitrile $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}$ ou cyanure d'éthyle proprement dit $\text{C}_2\text{H}_5.\text{CN}$, le cyanure d'argent donne un tout autre résultat. Il se forme d'abord de l'iodure d'argent et un composé pâteux déjà signalé par V. Meyer, lequel est une combinaison $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}.\text{CNAg}$ à laquelle une solution de cyanure de potassium enlève son cyanure d'argent, pendant que la nouvelle combinaison $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}$ qui n'est autre que la carbylamine vient sur-nager. La carbylamine se distingue immédiatement du propioni-

trile par son odeur forte et désagréable, avec un arrière goût amer et très pénible ; elle bout à 78° au lieu de 96°, etc. Sans nous appesantir sur d'autres détails, nous signalerons principalement que son hydratation donne naissance au formiate d'éthylamine, tandis que celle du propionitrile conduit à l'acide propionique et à l'ammoniaque.

Armand Gautier prépara des homologues et leur donna le nom générique de *carbylamines* qui est resté.

Cette découverte fit sensation parce que l'on était loin de supposer qu'il existât une isomérisie de cette sorte. Armand Gautier put heureusement l'exprimer grâce aux formules atomiques en honneur chez Wurtz et il proposa les constitutions suivantes :



On notera que la formule ainsi proposée rend compte immédiatement de la transformation des carbylamines en formiates d'amines par fixation de deux molécules d'eau



« On ne saurait donc trop s'appuyer, dit-il, sur les théories dites *atomiques*, et se servir de ces notations si générales et si simples qui permettent de prévoir ainsi, de poursuivre et de réaliser la vérité pas à pas : non que ces théories doivent être par nous considérées comme nous ayant donné d'ores et déjà le secret de la position respective des atomes, mais seulement comme ayant mis à notre disposition des symboles abrégés qui nous font prévoir dans bien des cas et représenter élégamment et simplement les propriétés génériques des corps ».

Armand Gautier souligna le rôle singulier de l'atome de carbone *bivalent* des carbylamines ; si l'on excepte l'oxyde de carbone CO déjà connu, c'est à lui qu'il faut rapporter la notion du carbone bivalent en chimie organique et c'était une notion bien nouvelle. D'ailleurs, ce carbone est si actif dans les carbylamines qu'elles se combinent directement à l'oxygène pour donner les éthers isocyaniques de Wurtz, O : C : NR , comme Gautier l'a vu lui-même.

Le mode de formation des carbylamines fait encore surgir une autre notion qui fut plus explicitement formulée dans la notice d'Armand Gautier de 1888. C'est que la constitution d'un corps ne résulte pas d'une façon nécessaire de celle de ses composants, puisque le cyanure d'argent en réagissant sur les iodures alcooliques n'apporte pas les atomes C et N primitivement unis dans ce cyanure à l'état de cyanogène CN, de la même façon que le cyanure de plomb ou de potassium. « Une constitution ne saurait donc être établie *a priori*, ni considérée comme résultant nécessairement de celle des corps réagissants. Elle ne peut être démontrée qu'*a posteriori* par la comparaison et l'analogie des propriétés et réactions du corps dont on cherche la constitution avec celles d'un corps de constitution connue, ou par la nature des dérivés dont la structure est bien définie. »

Avant de quitter ce sujet, je dois signaler qu'en même temps qu'Armand Gautier, un illustre savant, A. W. Hofmann était parvenu lui aussi à la nouvelle série d'homologues de l'acide cyanhydrique, par action du chloroforme sur les amines primaires en présence de potasse alcoolique. Sa première communication à l'Académie des Sciences à ce sujet, du 26 août 1867, fut suivie de deux autres du 2 septembre et du 9 septembre; dans cette dernière, Hofmann employa la réaction au cyanure d'argent; il fut d'ailleurs aidé par MM. Sell et Pinner pour cette dernière opération. Signalons aussi que pour atteindre son but, lors de la préparation du dérivé éthyli par l'éthylamine, le chloroforme et les alcalis, Hofmann recourut au concours de son ami Nicholson; « M. Nicholson, écrit-il, a mis à ma disposition le produit de l'action de l'ammoniaque sur l'iodure d'éthyle, provenant d'une opération faite sur 20 kg. d'iodure dans un de ses grands autoclaves. Grâce à cette heureuse alliance de la Science et de l'Industrie qui caractérise notre époque (1867), je me trouvais à même de pouvoir étudier sur une grande échelle la transformation de l'éthylamine sous l'influence du chloroforme ». Aucune notion n'est donnée sur les rendements.

Il est intéressant de voir que l'hymne à l'alliance de la Science et de l'Industrie a été chanté depuis bien longtemps, mais il y a trop longtemps et les échos s'en sont sans doute bien, bien affaiblis, puisqu'il n'est pas rare de voir certaines Sociétés rétives à la mention qu'un travail a été fait dans des laboratoires industriels.

Quoiqu'il en soit, on voit par cet exemple de quels moyens puissants disposait Hofmann; et il est très douteux qu'Armand Gautier ait eu des kilos de matière à sa disposition.

Armand Gautier ayant publié sa première note aux comptes rendus dans le même numéro du 9 septembre 1867 où Hofmann avait fait connaître ses recherches au cyanure d'argent, on conçoit qu'il y ait eu discussion sur la priorité de la découverte des carbylamines. Heureusement, dans sa note du 26 novembre 1866 sur les combinaisons des hydracides avec l'acide cyanhydrique et les nitriles, Armand Gautier ajoutait: « Je me propose de donner bientôt le résultat de mes recherches sur une classe de corps qui paraissent être de nouveaux isomères des éthers cyanhydriques » et, d'autre part, il avait suffisamment communiqué à ses camarades de laboratoire ce qu'il en était pour que Naquet, dans le second volume de sa Chimie organique ait pu mentionner une communication particulière ainsi rédigée: « M. Gautier a découvert un cas d'isomérisie très remarquable; le cyanure d'éthyle préparé par l'action du cyanure d'argent sur l'iodure d'éthyle n'est point identique avec celui qui résulte de l'action du cyanure de potassium sur le sulfovinat de potasse; on s'expliquerait peut être les différences entre ces deux isomères en représentant le cyanure d'éthyle ordinaire par la formule $(C_2H_5)''N$, et le cyanure de M. Gautier par $C'''N.C_2H_5$ ». Nous avons vu que plus tard Armand Gautier préféra la formule $C'' : NC_2H_5$. Il y eut naturellement une réponse d'Hofmann, à la fois de louanges et de réclamations à laquelle nous renvoyons.

Les travaux du jeune Armand Gautier furent si remarquables que

cela lui valut d'être classé dès 1863 dans la liste des candidats de la section de Chimie de l'Académie des Sciences ; classement tout honorifique puisqu'il ne fut élu qu'en 1889. L'année suivante l'Académie voulut encore marquer l'intérêt qu'elle lui portait en attribuant à Armand Gautier une partie du prix Jecker.

On voit toutefois qu'à bien peu de jours près, il eût pu être frustré de sa découverte et cela dut certainement l'impressionner ; delà peut être découle parfois dans ses travaux futurs une certaine hâte, de peur d'avoir à redouter de semblables réclamations et pour s'assurer une priorité certaine.

Dans la thèse d'Armand Gautier on trouve encore un travail important exécuté en collaboration avec Maxwell Simpson. C'est l'union de l'aldéhyde ordinaire avec l'acide cyanhydrique, laquelle engendre un nitrile que les acides transforment en acide lactique. Cette méthode, devenue générale, de formation des acides alcools à partir des aldéhydes tire son origine théorique de la conception particulière qu'Armand Gautier avait de l'acide cyanhydrique (et des nitriles) : si c'est une espèce d'ammoniaque, il devait dans l'esprit des auteurs se combiner à l'aldéhyde comme l'ammoniaque elle-même et c'est bien ce qui se passa, certaines conditions d'expérience étant toutefois à respecter. On conçoit ainsi comment le nitrile lactique fut appelé au début aldéhydate d'acide cyanhydrique, soit $C_2H_4O.N(CH)$, comme pendant à l'aldéhydate d'ammoniaque, soit $C_2H_4O.NH_3$.

An passage, indiquons une note d'Armand Gautier sur la préparation des chlorures de cyanogène (liquide et solide) ; puis beaucoup plus tard, en 1884, une tentative de condensation de l'acide cyanhydrique en milieu faiblement acide, à 145° , en l'espèce en présence d'acide acétique et d'eau, avec une quantité d'acide telle que le milieu ne devienne jamais alcalin. Malgré cette précaution c'est une réaction compliquée au cours de laquelle des matières insolubles ou très peu solubles se forment abondamment. De la partie insoluble on retire, notamment, après épuisement à l'eau bouillante acidulée d'acide acétique, des matériaux précipitant par l'acétate de cuivre, d'où l'on peut finalement extraire des produits présentant la composition de la xanthine et de la méthylxanthine. Armand Gautier prit soin d'effectuer sur ses produits les réactions de précipitation alors connues de la xanthine.

Nous ne pouvons toutefois laisser passer sous silence qu'en 1897, soit 13 ans plus tard, à la suite de ses brillantes synthèses dans la série purique, Emil Fischer ne reconnut pas la xanthine parmi les substances engendrées dans une expérience où il s'efforça de reproduire la synthèse d'Armand Gautier. Les réactions de précipitation étaient sensiblement les mêmes, mais il manquait la réaction dite de la murexide à l'eau de chlore ou au chlorate additionné d'acide chlorhydrique. Armand Gautier répondit que sa xanthine traitée par l'acide nitrique, avec évaporation puis addition de potasse et dessiccation ménagée donne une coloration orangée passant au bleu, au pourpre et au rose comme le font les corps de la famille xanthique.

Ce sont des expériences difficiles : avec 40 g. d'acide cyanhy-

drique Fischer n'obtint que 0,16 g. de la substance cherchée: Armand Gautier dit seulement que les rendements sont faibles. Il y a là une recherche à terminer, Armand Gautier l'ayant laissée en l'état.

Armand Gautier a aussi laissé de côté une étude de ce qu'il appelait Protazulmine $C_{11}H_{12}N_{12}O$ et de deux acides l'un bleu, l'autre rouge, qui s'obtiennent en même temps que les xanthines.

* * *

Presque tout de suite après sa thèse de doctorat, en 1870, Armand Gautier s'orienta vers la chimie physiologique par un travail sur les albuminoïdes de l'œuf de poule; il trouva qu'on pouvait en retirer non pas une mais plusieurs albumines, ce qui lui valut d'ailleurs plus tard une polémique avec son ancien maître Béchamp qui publia sur le même sujet en 1873. La revendication d'Armand Gautier fut incluse dans un travail de 1874 sur la fibrine du sang. Dans ce travail, il montre que si on dialyse la fibrine dissoute dans l'eau salée, en la préservant de toute putréfaction par l'acide cyanhydrique, on peut la priver de son chlorure de sodium, concentrer sa solution dans le vide et obtenir une solution neutre ayant les propriétés et la composition de l'albumine ordinaire; celle-ci est d'ailleurs accompagnée d'une autre matière incoagulable par la chaleur. Il n'y aurait donc pas un aussi grand écart qu'on serait, d'après les propriétés physiques, d'abord tenté de l'admettre entre la fibrine concrète et l'albumine coagulable du plasma sanguin.

En 1875, en étudiant systématiquement la concentration du sel marin qui conserve le sang sans coagulation, il vit que, par exemple, du sang additionné de 4 0/0 de sel marin, à 6-8°, donne un plasma rosé filtrable, qu'on peut évaporer et redissoudre. Il suffit de diluer un tel plasma pour qu'il se prenne en un caillot ferme et transparent; on peut le traiter par un courant de gaz carbonique sans former de coagulum.

Ces expériences furent d'ailleurs l'objet de controverses avec Mathieu et V. Urbain qui s'occupaient aussi de la cause de la coagulation en la rattachant aux effets de l'acide carbonique du sang. Ils entraînèrent Armand Gautier à l'étude de la dissociation des solutions aqueuses des bi-carbonates de sodium et de potassium; il conclut que la dessiccation du plasma suffisait à décomposer en carbonates neutres les bicarbonates qu'il contient. A cette occasion, il fut donnée une méthode nouvelle pour recueillir du sang dans le vide dès la sortie de la veine et sans aucune altération.

Armand Gautier (avec Alexandrovitch) s'occupa aussi en 1876, de l'albumine proprement dite et donna un moyen de la préparer pure, grâce à un passage par l'albuminate de plomb que l'on décompose par l'acide carbonique; on obtient une albumine exempte de sels et d'acides libres, l'acide carbonique ne décomposant que l'albumine plombique. Par des artifices ingénieux, on enlève le plomb

que le gaz carbonique a laissé en solution et on arrive à l'albumine pare et coagulable, exempte de sels et non modifiée par la chaleur.

La question des albumines a encore été l'objet de diverses réflexions d'Armand Gautier, soit directement dans son traité de Chimie appliquée à la Physiologie, soit dans des publications nouvelles ; il les a d'ailleurs résumées dans sa notice de 1886. On en peut tirer comme idée dominante que les matières albuminoïdes libres ou purifiées chimiquement ne sont pas celles qui fonctionnent dans l'économie animale. En réalité, elles s'y trouvent sous forme de combinaisons plus ou moins instables et dissociables avec l'eau, les gaz, les sels. Cette eau, ces sels et certains gaz leur sont nécessaires pour entrer dans la constitution de l'économie vivante. De la nature et de l'abondance de ces parties accessoires, mais nécessaires, résultent les multiples formes et fonctions des matières protéiques. Les copules font naître les variétés, alors que les albuminoïdes en général, qu'ils soient des albuminoïdes proprement dits, des substances collagènes ou même kératiniques, doivent comporter un édifice chimique peu différent dans chaque famille.

Les questions de différenciation, de coagulabilité, de l'influence des sels, des caractères physiques et chimiques, de définition même, furent encore entre Grimaux et Armand Gautier en 1885 l'objet de discussions très vives qu'on retrouve au *Bulletin de la Société chimique* ; les parties adverses se trouvaient, il faut le dire, sur un terrain propre aux tendances et aux opinions les plus personnelles. On était loin à cette époque, malgré les travaux de Schutzenberger, des données actuelles.

Nous devons retenir des idées d'Armand Gautier celle qui est relative à la constitution externe. Sans employer les mêmes mots on retrouve ici, ce qu'il disait de la chlorophylle. La chlorophylle chimique, n'est pas l'agent physiologique de l'assimilation, mais c'est le *corpuscule chlorophyllien* tout entier, le pigment n'intervenant que pour emmagasiner l'énergie lumineuse qu'il passe au corpuscule. De même le noyau albuminoïde a besoin de quelque chose de plus pour remplir son rôle. Au fond, ces idées ne sont pas sans en rappeler certaines qui ont cours maintenant : quand on est arrivé à extraire des humeurs des principes qu'on y a poursuivis de proche en proche jusqu'à les obtenir cristallisés, tels que les vitamines, on s'aperçoit ensuite qu'il faut souvent les conjuguer avec les matériaux qu'on en avait écartés petit à petit pour leur faire récupérer l'activité qui ressemble le plus à celles dont ils jouissent physiologiquement.

Aux recherches sur les albuminoïdes peuvent se rattacher des expériences faites en 1882 sur la pepsine. C'était à l'époque où Béchamp défendait avec âpreté et persévérance sa théorie des microzymas, espèce de granules auxquels il prêtait une structure vivante, susceptibles de reproduction. Armand Gautier montra que la pepsine contenait trois diastases dont deux solubles et une insoluble. Celle-ci pouvait être séparée par filtration sévère sur des bougies de biscuit ou de porcelaine à partir d'une solution de pepsine déjà filtrée deux fois à travers le papier ; la partie filtrée à la

bougie n'avait guère que la moitié du pouvoir digestif de la fibrine initiale; le complément se retrouvait dans les particules insolubles arrêtées par la porcelaine dont le poids était de 2 0/0 environ de la pepsine employée; ces particules constituaient de fines granulations réfringentes, d'un diamètre dix à douze fois plus petit que celui de la levure de bière correspondant bien aux microzymas gastriques de Béchamp. Ils se transforment lentement dans l'eau pure, ou légèrement acidulée en une pepsine soluble et possèdent un pouvoir liquéfacteur de six à sept fois celui de la pepsine même; mais non son pouvoir digesteur, car les produits de la digestion sont intermédiaires entre les albuminoïdes et les peptones parfaites. Ces granules, selon Armand Gautier, ne sont pas doués de vie, car ils ne sont pas capables de proliférer et digèrent les albuminoïdes en présence de poisons qui détruisent les ferments figurés. Ils ne peuvent donc être des microzymas, au sens où l'entendait Béchamp.

Bien entendu, Béchamp ne voulut rien laisser perdre de ses convictions et attribua la formation de pepsine soluble à une sécrétion des granulations qu'il considérait comme vivantes.

Bien plus tard, en 1902, Armand Gautier montra que l'albumine d'œuf d'oiseau contient une substance fibrinogène pouvant se transformer, *in vitro*, en membranes pseudo-organisées. Les conditions de formation de cette substance, minutieusement étudiées, conduisirent l'auteur à penser que l'agent de la modification devait être un ferment soluble. Il y aurait ainsi dans l'albumine de l'œuf de poule près de 1,5 0/0 d'une substance soluble, analogue au fibrinogène ou au myosinogène, apte comme ces derniers sous les influences qui favorisent l'action de leurs ferments spécifiques à se transformer en une matière insoluble. Cette transformation a lieu par l'agitation, mais ce n'est là qu'une condition favorable, la cause initiale étant la présence de ferments cellulaires qui favorisent la transformation de l'ovofibrinogène en ovofibrine membrulaire ou amorphe.

L'auteur, passant aux conséquences de ces observations, pense que nombre de ferments analogues à la fibrinase ou à la caséase sont répandus dans beaucoup de tissus, mais celui de l'albumen d'oiseau est remarquable par l'aptitude qu'il possède de transférer une sorte de pseudo-organisation à l'albuminoïde qu'il insolubilise. Il ne reste plus aux forces organisatrices de la cellule qu'à disposer cette matière fibrillaire suivant les lois qui règlent les formes histologiques de l'élément ou du tissu.

* * *

A toutes ces recherches sur les composés azotés animaux vinrent s'ajouter des chapitres importants sur les ptomaines et les leucomaines.

Les idées d'Armand Gautier sur les ptomaines remontent à 1872; lors de ses observations sur la transformation de la fibrine en albumine, il avait remarqué que les matières albuminoïdes se putréfiaient au sein de l'eau avec une formation abondante d'am-

moniaque et pensé que d'autres substances alcalines devaient prendre naissance. En 1873, dans son traité de Chimie appliquée à la physiologie, il écrivait de façon formelle que des alcaloïdes naissent lors de la destruction bactérienne des matières protéiques. Il est nécessaire de le rappeler, car on a volontiers avancé qu'Arnaud Gautier n'était pas le découvreur des alcaloïdes d'origine putréfactive, sans doute parce qu'il ne les a pas baptisés le premier; ce fut Selmi, en effet, qui leur donna le nom bien expressif de ptomaines de (πτῶμα, cadavre) parce qu'il s'en forme, cela va de soi, lors de la putréfaction des cadavres. Mais Selmi lui-même en ayant rapporté la priorité à Armand Gautier, la question ne doit plus se poser.

Les travaux d'Armand Gautier sur le sujet prirent forme de 1881 à 1883, principalement avec la collaboration d'Etard, en opérant sur de grandes quantités de matière, des centaines de kilogrammes de chair de bœuf, de cheval, de poisson, de mollusques divers. Ces matières étaient placées en couches séparées par des lits de pierre ponce dans de petits tonneaux étanches, en bois de chêne, munis d'un tube de dégagement pour recueillir les gaz et d'un robinet de bois à la partie inférieure pour puiser les liqueurs putréfiées. Après quelques mois d'été, on extrayait ces liqueurs alcalines d'odeur infecte et on les soumettait à des traitements méthodiques pour en retirer les bases, les acides, les corps neutres. Nous n'insisterons pas sur ces opérations plutôt pénibles, mais que les auteurs menèrent à bonne fin.

Gautier et Etard obtinrent des bases volatiles : une parvoline, $C_9H_{13}N$, à odeur d'aubépine, bouillant au-dessus de 200° ; une hydrocollidine, $C_8H_{13}N$, à odeur tenace de seringa, bouillant à 210° ; une collidine, $C_8H_{11}N$, et une base innommée $C_{17}H_{38}N_4$; l'hydrocollidine étant la plus abondante de toutes et se révélant comme un produit constant et définitif des dites fermentations.

À côté de ces substances, on trouve des corps cristallisables très analogues à ce que Schutzenberger appelait alors glycoprotéines et ayant avec les alcaloïdes des rapports très directs.

Du côté des acides, on trouve de l'acide carbonique, de l'acide acétique, de l'acide butyrique, des diacides parmi lesquels domine l'acide succinique. Bref, la transformation des matières albuminoïdes se résume dans des hydratations avec perte de CO_2 et d'ammoniaque.

Ces notions sont aujourd'hui devenues plus familières; nombre d'autres bases ont été depuis retirées des fermentations putréfactives. En les conduisant sur des amino-acides purs avec des cultures pures, on a débrouillé petit à petit bien des relations de structure importantes. Les travaux de Gautier et Etard portant sur un ensemble aussi complexe que des muscles ne pouvaient évidemment pas permettre de déductions chimiques aussi précises que celles que nous possédons maintenant. Toutefois, presque aussitôt, sinon simultanément, des travaux très importants de Brieger, de Salkowsky, de Guareschi et Mosso surgirent et il en résulta des travaux de chimie pure des plus instructifs.

Une conséquence immédiate fut aussi d'attirer l'attention des

toxicologues sur ce fait important que tout alcaloïde vénéneux retiré des viscères n'est pas forcément un alcaloïde végétal ingéré pour une raison criminelle ou thérapeutique, puis qu'il existe des alcaloïdes animaux.

Armand Gautier ne s'arrêta pas à la production putréfactive de ces alcaloïdes animaux : portant ses réflexions sur la vie des tissus, il a pensé que leur fonctionnement physiologique normal devait également aboutir à des alcaloïdes. Comme on était encore sous l'idée que les quelques substances alcaloldiques tirées de diverses humeurs ou même de l'extrait de viande résultaient plutôt de l'action des réactifs que d'une préexistence ou d'une formation physiologique, Armand Gautier se préoccupa de la question. Il ne l'aborda qu'en 1891, dix ans après la découverte des ptomaines.

Cette fois, partant de viande fraîche, il réussit à sortir de l'extrait musculaire diverses bases qu'il rangea sous le nom générique de *leucomaines* (de λευκωμα, blanc d'œuf). Il a ainsi isolé la xanthocréatinine $C_5H_{10}N_4O$, la chrusocréatinine $C_5H_8N_4O$, l'amphicréatine $C_9H_{19}N_7O_4$, la pseudoxanthine $C_4H_5N_5O$ et d'autres bases complexes, $C_{11}H_{24}N_{10}O_5$, $C_{12}H_{25}N_{11}O_5$.

Une différence semble subsister entre les ptomaines et les leucomaines, c'est que ces dernières sont toutes oxygénées tandis que la plupart des ptomaines ne le sont pas.

Ptomaines et leucomaines sont formées en milieu anaérobie et sont toxiques. Leur élimination de l'organisme est donc nécessaire; à défaut d'expulsion rapide par les émonctoires normaux, fèces, urine, sueur, respiration, ils doivent être brûlés par l'oxygène ou transformés en matériaux inoffensifs. L'état de maladie ou de bonne santé peut évidemment être corrélatif de la présence plus ou moins prolongée de substances de la nature des ptomaines ou des leucomaines : d'après ces notions importantes, l'état de maladie n'était plus uniquement subordonné à des forces extérieures; il pouvait être créé par les actes des cellules mêmes, s'ils venaient à être faussés.

« Ces matières vénéneuses ou très actives m'apparaissent, a écrit Armand Gautier, non plus comme des exceptions pathologiques, des produits cadavériques, mais comme les résidus nécessaires de la vie pouvant anormalement s'accumuler dans le sang, ou être normalement sécrétés par les glandes... En agissant sur les centres nerveux, elles deviennent l'origine d'une série de phénomènes d'ordre pathologique qui se déroulent et se succèdent nécessairement, et dont l'ensemble contribue à former le tableau de chaque maladie. »

Il est résulté de ces considérations une doctrine des intoxications de l'organisme qui fut notamment bien accueillie par Bouchard et Charrin.

Entre les recherches d'Armand Gautier sur les ptomaines et les leucomaines, il s'intercale vers 1887 un travail en commun avec Mourgues sur l'huile de foie de Morue. A la vérité, il s'agit non de l'huile première dite vierge, mais d'une huile que l'on obtient par traitement des foies ayant subi un commencement d'autodigestion

qui les acidifie légèrement et détruit les cellules hépatiques. L'huile se charge par dissolution de matériaux biliaires et prend la coloration blonde, madère ou fauve des huiles réputées les plus actives. C'est à ce moment seulement qu'elles dissolvent les alcaloïdes ; les huiles vierges en sont dépourvues.

D'un kilo d'huile fauve on peut extraire 0,35 g. à 0,48 g. d'alcaloïdes par épuisement à l'acide oxalique dissous dans l'alcool étendu. Après traitement approprié, les auteurs réussirent à isoler de la butylamine, de l'isoamylamine, de l'hexylamine, de la dihydrolutidine, deux bases plus particulières, l'aselline $C_{25}H_{32}N_4$, la morrhaine $C_{19}H_{27}N_2$ et un acide azoté, l'acide morrhuique $C_9H_{13}NO_3$. On y trouve aussi des tyrosamines dont la plus abondante a la formule $C_9H_{11}NO$. L'étude de la dihydrolutidine a été assez poussée pour qu'on pût affirmer que c'était une dihydro-diméthyl-pyridine : l'acide morrhuique est lui aussi un dérivé pyrldique.

Toutefois ce qu'on appelle constitution aujourd'hui, c'est-à-dire une formule définitive et certaine, ne ressort pas des données acquises.

Ce travail exécuté à l'époque où l'on ne savait à quels principes rattacher les propriétés thérapeutiques de l'huile de foie de Morue en apportait une explication plausible, certaines des substances isolées, comme l'acide morrhuique et la morrhaine, possédant une action efficace sur la diurèse, l'élimination, l'appétit, etc. Et cela fut longtemps notre seule connaissance des remarquables propriétés des huiles de foies, avant qu'on y découvrit les vitamines liposolubles sur lesquelles on reporte aujourd'hui leur action thérapeutique jusque-là inexpliquée.

Armand Gautier a publié, en 1896, une livre intitulé : *les Toxines microbiennes et animales* qui rassemble les connaissances de l'époque : ses travaux sur les ptomaines et leucomaines et ceux de ses émules y tiennent une belle place.

* * *

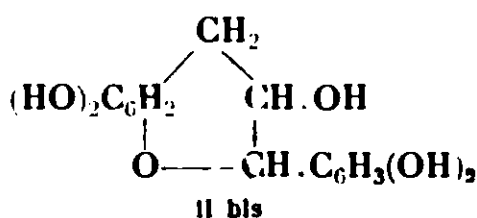
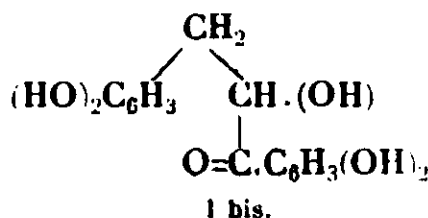
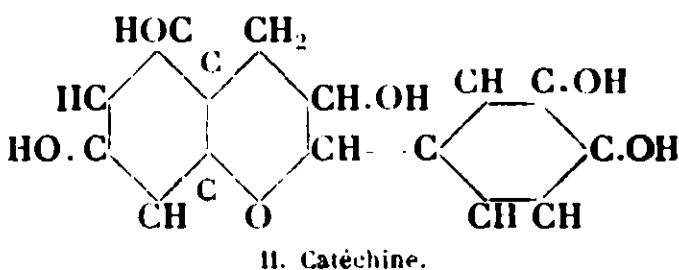
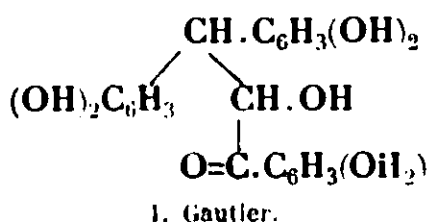
Nous allons maintenant quitter la chimie des principes animaux pour suivre Armand Gautier dans quelques travaux de chimie des principes végétaux. Ils ont trait principalement aux catéchines, à la chlorophylle et à la matière colorante rouge des vins.

En 1877, Armand Gautier s'attaqua à un problème qu'il ne put d'ailleurs résoudre que partiellement, celui des catéchines, matières voisines des tannins que contiennent les cachous et les gambirs. Il s'est efforcé de fixer leur composition et même d'en établir la constitution. Par la composition, il crut établir de petites différences de formules telles que $C_{21}H_{18}O_8$ pour les cachous d'*Acacia catechu*, le cachou de Pegu, et $C_{40}H_{34}O_{16}$ pour le cachou du bois d'acajou, puis $C_{40}H_{38}O_{16}$ et $C_{43}H_{38}O_{16}$ pour les catéchines du cachou de gambir.

Avant lui, on avait proposé une formule rappelant leur dédoublement en phloroglucine et protocatéchate de potassium sous l'influence de la potasse. Armand Gautier s'assura qu'on obtenait bien ces deux corps, mais leur somme présumée, 2 mol. de phloroglucine en C_6 , plus une de protocatéchate de potassium en C_7 , ne

faisait que C_{19} , alors qu'il estimait avoir C_{21} . Il s'est donc demandé ce que devenaient les deux atomes de carbone supplémentaires et, en fait, il observa un dégagement de formène CH_4 , une petite quantité de formiate et de carbonate de potassium. Après une étude d'hydrolyse par l'acide sulfurique étendu à 140° , il se convainquit que la catéchine contient trois groupements (C_6H_3) et un reste en C_3 , de sorte qu'il aboutissait à la formule (I) indiquée ci-dessous. En réalité, aux Comptes Rendus la formule est un peu différente; la formule donnée (I) est celle qui figure dans la notice de 1888.

On sait aujourd'hui, principalement de par les travaux de Kostanecki et de Freudenberg, que la vraie formule des catéchines est tout autre, soit $C_{15}H_{14}O_6$; mais on remarquera que $C_{40}H_{38}O_{16}$ équivaut à $C_{15}H_{14.25}O_6$, ce qui prouve que certaines analyses étaient bien proches de l'exactitude. Quant à la constitution, elle est aujourd'hui bien démontrée et répond au schéma II.



On remarquera que si Gautier n'avait pas supposé trois groupements C_6H_3 en se liant aux données antérieures et s'il avait supprimé un radical $C_6H_3(\text{OH})_2$ sa formule serait devenue *I bis*, extrêmement proche de la formule *II bis* qui n'est qu'une autre disposition de la formule II. Il aurait suffi, en effet, de porter un atome d'hydrogène du C_6H_3 de gauche sur le carbone de $\text{O}=\text{C}$, en réalisant la soudure par l'oxygène pour tomber sur la formule actuelle.

Quant aux isomères et aux diversités des catéchines, elles reposent sur l'existence des variétés optiques que détermine la présence de deux atomes de carbone asymétrique dans la formule établie définitivement par Freudenberg; d'où résultent deux corps droits, deux corps gauches et deux racémiques. On trouve tous ces corps dans les produits naturels, soit qu'ils préexistent, soit qu'ils résultent de transformations au cours de traitements. Comme ils s'y rencontrent parfois simultanément et que leurs points de fusion diffèrent passablement, on s'explique que les mélanges qu'ils forment présentent des diversités physiques assez considérables pour qu'on prenne ces mélanges pour des individus différents. Nous avons ici un bel exemple de question qui ne devait avoir de solution qu'après des études plus tardives, études qui ont néces-

sité d'ailleurs des travaux auxquels se sont attachés des dizaines de savants pendant une période allant de 1902 à 1932, Freudenberg ayant, pour sa part, commencé en 1920; on ne saurait véritablement pas faire grief à Armand Gautier de n'avoir pas à lui seul apporté la lumière définitive dans une question si compliquée.

D'après Gautier les catéchines, les tannins et les matières colorantes végétales sont liées par des relations étroites. Parmi ces dernières, il étudia en 1877-1878 les matières colorantes des vins. Ses premières expériences portèrent sur les raisins de Carignane et de Grenache. Du premier, il a extrait une poudre rouge violacé, presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool avec une couleur rouge carmin magnifique, exempte de cendres de composition $C_{21}H_{20}O_{10}$; mais on trouve à côté une matière colorante bleue qui est un sel de fer d'un acide azoté, à laquelle l'analyse assigne la composition $C_{62}H_{60}FeN_2O_{20}$ et dont l'acide chlorhydrique met en liberté du chlorure ferreux et un acide rouge. Dans le Grenache, la matière colorante aurait pour formule, $C_{23}H_{22}O_{10}$. D'après Armand Gautier, ces matières dérivent de corps incolores tanniques qu'on peut extraire de la pellicule du raisin prêt à mûrir et du vin lui-même, et qui, lorsqu'on veut les extraire, s'oxydent en se colorant en rouge à l'air, avec la plus grande rapidité. Traitées par la potasse, elles donnent comme les catéchines, de la pbloroglacine, des acides protocatéchique ou hydroprotocatéchique et des acides gras variables avec la matière colorante.

Plus tard, en 1892, Armand Gautier fit quelques expériences intéressantes sur la pigmentation du raisin. Convaincu que la substance génératrice de la matière colorante se forme d'abord dans les feuilles sous forme d'une espèce d'aldéhyde incolore, qui émigre dans la pellicule des fruits pour s'y fixer et s'y oxyder en matière colorante, il chercha à empêcher la migration du chromogène en mutilant les pétioles peu avant l'époque du rougissement des grains. On voit alors les feuilles rougir, tandis que le grain ne se colore pas. A plus forte raison, le grain reste-t-il vert si on arrache les feuilles. Armand Gautier, pour compléter la démonstration, a extrait la matière colorante des feuilles pour voir si elle avait quelque rapport avec celle du raisin. On obtient après des traitements appropriés des matières colorantes qu'Armand Gautier appela acides α, β, γ ampélochromiques. L'acide α est peu soluble dans l'eau froide, plus dans l'eau bouillante et s'en sépare par refroidissement sous forme d'une poudre cristalline cochenille, il répond à la composition $C_{19}H_{16}O_{11}$. L'acide β est plus soluble; il cristallise aussi; sa formule serait : $C_{26}H_{24}O_{15}$. L'acide γ brun rouge cristallise également; sa formule est : $C_{17}H_{18}O_{11}$. Ces acides se conduisent comme des tannins. Armand Gautier a admis que lors de leur migration dans la grappe, les chromogènes ne se bornent pas à s'y oxyder et à s'y transformer en matières colorantes, mais qu'arrivés dans l'enveloppe, du fruit, ils s'unissent à de nouveaux radicaux carbonés puisque de C_{17} ou C_{19} ou passe à C_{21} . Par leur nature, ils ne sauraient dériver de la chlorophylle qui est azotée, et ce n'est pas à l'altération de celle-ci comme on le croyait, que les couleurs des feuilles d'automne doivent leurs coloris.

En effet, la chlorophylle est insoluble dans l'eau, tandis que les érythrophylles sont solubles; enfin, la chlorophylle abandonnée à l'air et à la lumière jaunit et se décolore peu à peu sans jamais fournir la gamme de couleurs variées qui précède la chute des feuilles.

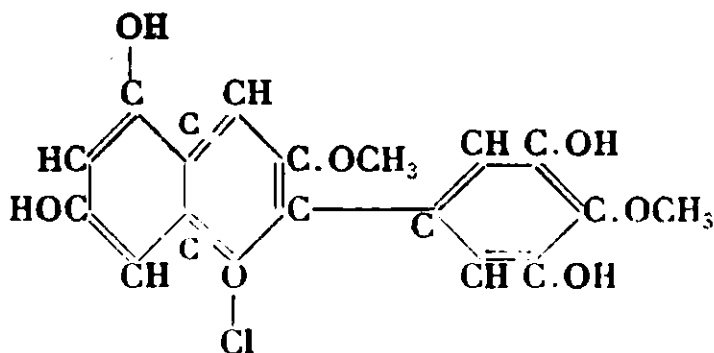
Ces observations viennent se juxtaposer à celles de nombreux biologistes qui ont établi que certaines lésions produites par exemple par des piqûres ou des morsures d'insectes, amènent des colorations variées des feuilles.

A propos des matières colorantes du vin, Armand Gautier a rapporté encore quelques expériences intéressantes sur les isomères de la phloroglucine. D'après lui, la phloroglucine de la matière colorante du vin de Carignane, de la quercétine et celle qui provient de l'oxydation du phénol ne seraient pas identiques, mais seraient isomères de celle qui provient de la phloridzine. Elles auraient respectivement les caractères suivants :

Celle de vin	formule $C_6H_6O_3 \cdot 2H_2O$	Fus. $208^{\circ}5$
de la quercétine	— $3C_6H_6O_3 \cdot 2H_2O$	Fus. 174°
Oxydation du phénol	$C_6H_6O_3 \cdot 2H_2O$	Fus. $200^{\circ}5$

Ces différences ont-elles été confirmées par la suite? Je ne l'ai pas recherché, mais on peut toujours retenir l'idée que Gautier se faisait de leur origine : ce seraient de véritables anhydrides des glucoses dont ils seraient les représentants dans la série aromatique.

Cette histoire des matières colorantes du vin fut reprise en 1915 par Willstaetter (en collaboration avec Zollinger) grâce à des techniques nouvelles et à l'idée que les matières colorantes végétales de cet ordre se rattachent aux anthocyanes dont la nature n'était pas soupçonnée du temps d'Armand Gautier; ce sont des glucosides de phénols complexes se rattachant à des dérivés où l'oxygène peut jouer le rôle d'oxonium, et, partant, se salifier comme s'il était basique. On peut ainsi faire des sels, séparer la matière colorante à l'état de picrate cristallisé, passer de celui-ci au chlorure, etc... Le glucoside appelé œnine forme ainsi un chlorure $C_{23}H_{25}O_{12}Cl$, qui, par ablation de son glucose, donne un chlorure d'œnidine $C_{17}H_{15}O_7Cl \cdot H_2O$ lui même coloré, etc... Ce dernier corps aurait la constitution :



L'auteur ayant opéré seulement sur une espèce de raisin du nord

itaïca, ne s'est pas prononcé sur la variabilité annoncée par Armand Gautier. mais il déclare possible que de petites différences surviennent d'une méthylation plus ou moins poussée ou dans la liaison avec le sucre.

Remarquons que si l'on retranche ClH de $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{O}_{12}\text{Cl}$, il reste $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_{12}$, formule qui s'éloigne assez peu de $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ ou de $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$ trouvés par Gautier. Enfin, les rapports des catéchines et de l'ornidine sont évidents d'après les formules connues maintenant.

L'étude des pigments devait naturellement porter l'attention d'Armand Gautier sur la chlorophylle. Ce fut un événement lorsqu'à la séance de la Société chimique du 20 juillet 1877, il en présenta un échantillon qu'il qualifia de pure et cristallisée et qui figura à l'Exposition universelle de 1878.

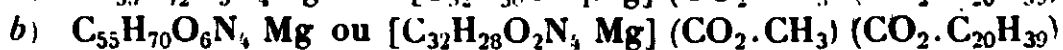
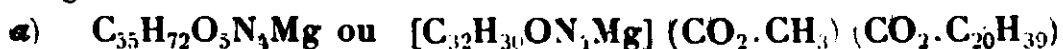
Pour faire cette préparation, il s'adressa à l'épinard ou au cresson. On pile les feuilles vertes avec un peu de carbonate de sodium pour neutraliser le jus et on exprime. Le marc est délayé dans l'alcool à 55°, puis comprimé de nouveau fortement. On épuise alors par de l'alcool à 85° qui dissout cire, graisse et pigments. La liqueur filtrée est alors mise au contact de noir animal en grains pendant 4 ou 5 jours. On décante le noir, on le lave à l'alcool à 65° qui enlève un corps jaune, puis avec de l'éther anhydre ou de l'éther de pétrole léger. L'évaporation lente de ces solvants à l'obscurité fournit la chlorophylle cristallisée. Elle est formée de petits cristaux en aiguilles aplaties, pouvant avoir plus d'un demi-centimètre de long, de consistance un peu molle, de couleur vert intense, etc.

D'après Armand Gautier, elle répond à la composition $\text{C}_{40}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{O}_4$; elle contient des cendres phosphorées avec un peu de magnésie, mais pas de fer comme on le croyait auparavant.

Armand Gautier insiste sur ce que le phosphore et le magnésium sont propres à la molécule; *ils lui sont nécessaires*, souligne-t-il, et l'accompagnent quel que soit le dissolvant et quoiqu'ils ne puissent se dissoudre, s'ils étaient à l'état de matière minérale, ni dans l'éther, ni dans le chloroforme, ni dans le sulfure de carbone.

Dans un écrit spécial, en 1886, sur le mécanisme chimique de la variation des êtres vivants, en hommage à Chevreul, Armand Gautier crut devoir affirmer, à la suite de ses travaux sur la chlorophylle des graminées et de la fougère mâle, qu'il y avait pluralité des chlorophylles, opinion qui fut exagérée ensuite par Etard, au point que l'on trouve dans les écrits de cet auteur qu'une seule plante comme *Lolium perenne* contient jusqu'à six chlorophylles dans lesquelles, pour un atome d'azote il y a de 17 à 159 atomes de carbone; les medicagophylles sont pour lui multiples également, alors qu'il ne s'agit évidemment que de cires plus ou moins colorées en vert. A côté de semblables travaux, celui d'Armand Gautier apparaît comme autrement sérieux, mais il ne pouvait être qu'une bien faible ébauche de recherches qu'il fallut plus tard entreprendre pour arriver à une bonne solution. Ce fut le rôle de Willstaetter : avec une série de collaborateurs très exercés eux-mêmes, au nombre d'une vingtaine, qui l'aidèrent au cours de sept

ou huit années, il établit que la chlorophylle était formée de deux magnésiens de formule :



Pour donner une idée de la complexité de cette étude, disons seulement que la description de l'extraction de ces chlorophylles couvre trois pages et demie dans les *Annalen der Chemie*.

Willstaetter a reconnu qu'il n'y a pas du tout de phosphore dans la chlorophylle, qu'il y a des quantités beaucoup plus fortes de magnésium (2,7 0/0 de métal) qu'on ne s'imaginait.

On s'expliquera aisément l'opinion d'Armand Gautier, si l'on songe qu'au moment même où Willstaetter exécutait ses recherches, un savant réputé comme Stoklasa, d'ailleurs aidé d'un nombre respectable de collaborateurs, affirmait que les résultats de Willstaetter n'étaient pas corrects et que les préparations de chlorophylle sont toutes essentiellement phosphorées. Il est vrai que Tswett peu après pensait que le phosphore ne participait pas à la constitution de la chlorophylle.

Il n'en reste pas moins que l'affirmation d'Armand Gautier sur la nécessité du magnésium dans la chlorophylle était une vérité bien nouvelle et il est intéressant de noter qu'il la découvrit avec de bien faibles moyens. En annonçant que la chlorophylle cristallisait, il ouvrait la voie à des recherches plus complètes et il faut lui en savoir grand gré.

Dans le travail d'Armand Gautier, il est une prévision qu'il convient de noter.

« Il résulte de mes recherches, dit-il, que la chlorophylle que l'on a successivement comparée à une cire, à une résine, à une graisse, etc., doit être en réalité rapprochée de la *bilirubine*, au point de vue de ses aptitudes, de ses réactions, de sa composition élémentaire ». Il était ainsi formulé une ressemblance avec un dérivé de l'hématine du sang qui s'est trouvée vérifiée par l'existence d'un noyau commun tétrapyrrolique capable, ici, de fixer le fer, là, le magnésium; mais ceci ne fut établi que bien plus tard.

* * *

Nous quitterons ce terrain pour en aborder un autre, celui de la recherche de petites quantités d'éléments dans la nature : l'arsenic, l'iode, le fluor, puis l'hydrogène de l'air.

Le nom d'Armand Gautier restera attaché à l'arsenic sous bien des rapports : toxicologique, physiologique, thérapeutique.

Dès 1875, Armand Gautier publiait une longue étude sur la recherche et le dosage de l'arsenic dans les matières animales. Ce chapitre était loin d'être nouveau, car au cours des expertises toxicologiques, de nombreux savants avaient consacré bien du temps à rendre les déterminations aussi sûres que possible. Une telle recherche est subordonnée à la destruction des organes dans lesquels se trouve disséminé le métal; on doit tendre ensuite à retrouver aussi exactement que possible l'arsenic qui les imprègne.

La méthode proposée comporte une destruction conduite suivant des règles bien fixées, une précipitation appropriée de l'arsenic à l'état de sulfure, une oxydation de ce sulfure en acide arsénique, puis une transformation en arsenic métalloïde dans l'appareil de Marsh.

En particulier, Armand Gautier montra que pour faire fonctionner cet appareil, le sulfate de cuivre que l'on ajoute souvent pour provoquer le dégagement d'hydrogène est néfaste; il fait perdre jusqu'au tiers de l'arsenic introduit; au contraire, le chlorure de platine permet de retrouver pour ainsi dire la totalité du métalloïde.

Divers toxicologues avaient préconisé d'autres méthodes de dosage; Armand Gautier n'hésite pas à maintenir la valeur de la méthode de Marsh.

Lorsqu'en 1899, Armand Gautier lança l'idée de l'arsenic normal il crut bon de renouveler la publication des détails de son procédé. Cette conception nouvelle, il la tira de ses réflexions sur l'activité thérapeutique de l'arsenic dont il venait d'ailleurs de trouver des modalités heureuses dans l'emploi des cacodylates. L'arsenic introduit ainsi dans un but médical ne pouvait-il pas tout simplement parer à une déficience dans certains organes dont il est partie constitutive, au même titre que l'iode l'est de la glande thyroïde? A cette question, Armand Gautier répond catégoriquement: « Je viens dit-il, annoncer à l'Académie qu'en effet l'arsenic se rencontre d'une façon constante dans la glande thyroïde chez les herbivores, les carnivores et l'homme, à dose faible, mais pondérable et qu'on le trouve, en petites quantités, dans quelques autres organes », et pins loin: « J'ai constaté l'arsenic dans toutes les glandes thyroïdes normales que j'ai analysées chez l'homme, le chien, le porc, le mouton, etc. Toujours l'arsenic est présent dans cette glande, toujours il est absent (ou à doses insensibles) des autres organes, sauf le thymus et le cerveau ».

La méthode employée permettait de retrouver 0,005 mg. d'arsenic dans 100 g. d'organes frais, poids sur lequel on opérait en général. On n'en trouvait pas dans la rate, le rein de l'homme, etc., alors que dans la glande thyroïde, il en fut obtenu 1 millig. pour 127 g. Cette petite quantité fut considéré par Armand Gautier comme nécessaire pour accomplir une fonction vitale importante, bien qu'inconnue, mais certaine et indispensable, car, écrit-il « pas de thyroïde sans arsenic » et pas de santé sans « thyroïde ».

Si on ne trouve pas d'arsenic dans le sang, il faut cependant admettre qu'il y en a, mais à l'état de dilution extrême, inférieure à 1/50.000.000; la glande sait s'en emparer, suivant une sélection qui rappelle celle qu'observait Raulin avec le zinc vis-à-vis de l'*Aspergillus niger*.

Armand Gautier n'a pas manqué de faire valoir que l'arsenic de la glande thyroïde ne représente guère que 1/400.000.000 de la masse totale d'un homme moyen et, cependant, ce quatre cent millionième suffit pour que la glande en fonction normale maintienne la santé.

Extrapolant, il prévoit la généralisation de cette découverte en

ajoutant que dès lors il y a lieu de rechercher dans chaque organe, par les méthodes les plus délicates les divers éléments qui, tels que l'arsenic, le manganèse, l'iode, le fluor, peuvent être raisonnablement regardés comme aptes à se substituer à leurs analogues chimiques : le sélénium à la place du soufre ; le soufre à la place de l'oxygène ; le cuivre, le zinc ou le manganèse à la place du fer ; le phosphore, l'arsenic, le vanadium, le bismuth lui-même, à la place de l'azote. C'est toute une chimie biologique nouvelle à entreprendre, dit-il.

Armand Gautier s'est ensuite demandé d'où venait cet arsenic et il l'a cherché dans les aliments.

Nous passons sur des considérations physiologiques développées en 1900 sur les rapports entre le système pileux, les menstruations et l'apport ou l'élimination de l'arsenic.

Lorsque Armand Gautier eût annoncé l'existence de l'arsenic à l'état normal dans quelques organes des animaux : peaux et annexes, glande thyroïde et os, il eut des contradicteurs. Par exemple, Cerny, renouvelant une célèbre affirmation de Raspail, concluait que *de minimes traces d'arsenic sont présentes dans l'organisme animal, comme dans toute la nature* ; mais que ces traces ne peuvent jouer aucun rôle. Et ainsi de quelques autres opérateurs.

En 1902, heureusement, Gabriel Bertrand confirma la présence de l'arsenic dans les tissus animaux et perfectionna encore le fonctionnement de l'appareil de Marsh en précisant les conditions qui permettent de retrouver le demi-millième de milligramme d'arsenic introduit dans cet appareil. Ainsi fortifié par les résultats de Gabriel Bertrand, Armand Gautier étendit ses investigations aux oiseaux, aux poissons, aux algues, même aux charbons d'algues fossiles, à l'eau de mer, au granit de Vire, etc. Il conclut ainsi :

« L'arsenic paraît donc jouer un rôle universel, comme l'azote et le phosphore. Il existe en petite proportion, mais sans exception, dans les roches primitives, les terres, la mer, les végétaux et particulièrement les algues, les animaux terrestres et marins. Chez ceux-ci, il se localise surtout dans les organes d'origine ectodermique qui président aux sensations et à la reproduction. Il semble donc jouer dans les cellules où on le trouve un rôle analogue à celui du phosphore, mais à un degré éminent ».

En 1903, Armand Gautier a perfectionné sa méthode de recherche et de dosage de l'arsenic en vue des traces les plus faibles. Le principe est d'entraîner le métalloïde dans un précipité d'oxyde de fer trivalent qui le draine, même aux dilutions les plus grandes. Cette méthode permet de trouver en fort peu de temps des milliardièmes d'arsenic, dans les eaux, dans les solutions salines les plus diverses, dans les sels, les acides, les bases. On peut même à la rigueur l'appliquer aux produits de destruction sullonitrique dans les expertises médico-légales. Cette méthode a permis également d'évaluer très rapidement les taux d'impuretés arsenicales contenues dans les réactifs précisément utilisés dans ces expertises et a entraîné par voie de conséquence l'auteur à se soucier de l'arsenic apporté par l'hydrogène sulfuré.

En 1904, avec Clausmann, Armand Gautier s'est préoccupé de l'origine alimentaire de l'arsenic normal chez l'homme. Les conclusions furent les suivantes : Dans la chair musculaire de mammifère les quantités d'arsenic sont extrêmement faibles comparées à celles que l'on trouve dans les organes réellement arsenicaux. Il semble que l'on puisse admettre que les petites traces qu'on rencontre dans le muscle représentent de l'arsenic circulant et non fixé.

Certaines chairs de poissons et de crustacés en contiennent beaucoup et sont les plus riches que les auteurs aient rencontrées.

Le pain est très peu arsenical. Les choux, les haricots, n'en contiennent pas, même en opérant sur un kilo. Ici, les auteurs n'hésitent pas à dire qu'il est inexact que l'arsenic se trouve partout à l'état de traces, ou même qu'il est nécessaire à toute cellule vivante.

Du bilan des aliments ingérés ils concluent qu'un habitant de Paris introduit 7,66 mg. d'arsenic par an dans son alimentation.

Pour être complet, nous devrions ajouter que dans ce domaine, Armand Gautier trouva à la fois dans les travaux de Gabriel Bertrand des confirmations et des contradictions, tantôt sur les dosages eux-mêmes, tantôt sur la priorité de la démonstration réelle de l'arsenic normal. Par exemple, Gabriel Bertrand a considéré que les réactifs d'Armand Gautier pouvaient n'être pas aussi idéalement purs que les siens ; en s'appuyant sur des combustions de tissus dans la bombe calorimétrique de Berthelot, ce qui n'introduit pas les réactifs de destruction des matières organiques, il a pu résoudre la question de la présence ou de l'absence d'arsenic dans tel ou tel organe.

Chacun des deux savants semble être resté sur ses positions : pour Armand Gautier, l'arsenic existe normalement dans certains tissus, mais pas dans tous ; pour Gabriel Bertrand, l'arsenic fait partie de toute cellule vivante.

* * *

Nous avons dit que les recherches d'Armand Gautier sur la présence de l'arsenic dans l'organisme avaient eu leur source dans les réflexions que lui avait suggérées l'activité bienfaisante de certains produits arsenicaux, en particulier, celle de l'acide cacodylique.

Effectivement, vers 1894, Armand Gautier avait confié à Danlos, médecin de l'Hôpital Saint-Louis le soin d'utiliser l'acide cacodylique au lieu et place de l'acide arsénieux dans les maladies cutanées. En 1898, déjà éclairé par des essais personnels sur la valeur des cacodylates contre la tuberculose, il avait fait connaître ses résultats au Docteur Renaut (de Lyon). Lorsque celui-ci publia ses observations en 1899, Armand Gautier estima que Renaut n'aurait pas dû le devancer, et il lit aussitôt connaître les siennes propres.

Il avait employé l'acide cacodylique avec succès dans l'anémie grave, l'impaludisme, mais surtout dans trois cas de tuberculose confirmée.

Ce qui caractérisait la nouvelle médication, c'était l'innocuité de l'arsenic cacodylique, si on la compare à la toxicité de l'arsenic de l'anhydride arsénieux, puisque Danlos avait pu aller jusqu'à 0,80 g. d'acide cacodylique par jour. Le mécanisme de son action bienfaisante fut attribué principalement au rejeunissement, à la reproduction active des tissus qu'il provoque.

La médication arsenicale, si elle est supportée, et les cacodylates sont un moyen d'y arriver, excite la reproduction des globules lymphoïdes, en particulier des polynucléaires qui nous débarrassent des bactéries infectieuses et de leurs produits, elle multiplie avec une rapidité prodigieuse le nombre des hématies ; elle rend la respiration plus puissante, elle active la vie du muscle, rajeunit les cellules.

Aussi convenait-il de sauvegarder les bons effets d'un tel médicament en fixant les caractères de pureté et Armand Gautier n'y manqua pas.

En 1901 et ultérieurement, Armand Gautier put grouper lui-même en de longues communications qu'il fit à l'Académie de médecine tous les effets curatifs recueillis dans le traitement de la tuberculose par les cacodylates ; il pouvait y ajouter les bons résultats obtenus dans l'impaludisme, l'anémie, la chlorose, la leucémie, la grippe, la neurasthénie, les troubles nerveux, les troubles de la vision, de la grossesse, les vomissements incoercibles, le diabète, l'arthritisme, l'herpétisme, l'asthme, la pellagre, la chorée, le myxoedème, les maladies de peau, etc. Ces notes plutôt médicales couvrirent près de soixante-dix pages.

Si excellent que soit le cacodylate de sodium, il a cependant un inconvénient, surtout s'il est ingéré par voie buccale ; il se réduit dans l'organisme en cacodyle qui s'exhale par les poumons, la sueur, et communique au patient une odeur alliagée fatigante et pénible. Si on l'injecte, cet inconvénient est extrêmement amoindri, mais il s'en présente un autre : l'énervement des piqûres au point que des malades les refusent.

C'est alors qu'Armand Gautier eut recours au plus simple des dérivés arséniés organiques, se rapprochant toutefois du cacodylate, le méthyl-arséniate disodique $\text{CH}_3.\text{AsO}_3\text{Na}_2 + 2\text{OH}_2$, qu'il fit connaître sous le nom d'Arrhéнал (de $\alpha\rho\rho\eta\nu$, mâle, forme archaïque de $\alpha\rho\sigma\eta\nu$, d'où vient le mot arsenic). Ce sel administré même par la bouche ne produit plus ni gastrite, ni dyspnée, ni odeur alliagée de l'haleine ou de la sueur, tout en conservant les avantages d'innocuité et d'activité du cacodylate.

Là encore, de bons effets furent observés sur la tuberculose, l'emphysème, la grippe, la bronchite chronique, l'asthme essentiel, l'hémichorée, la chorée, l'adénopathie, la leucémie, l'anémie pernicieuse, les vomissements de la grossesse, les maladies de la peau, la syphilis (en administrant en même temps du mercure) et surtout sur le paludisme.

Des expériences contre le paludisme furent faites à l'hôpital militaire de Constantine, par le docteur Billet. J'extrais de la communication d'Armand Gautier, faite le 11 février 1902 à l'Académie de médecine.

« Les résultats observés ont dépassés nos espérances. *Les neuf malades traités, et qui tous étaient restés réfractaires à l'action des sels de quinine à haute dose, furent rapidement guéris*; chez quelques-uns seulement il se produisit de légères rechutes, mais la maladie céda à de plus fortes doses du médicament ».

Un des effets non négligeables fut l'augmentation rapide du nombre de globules rouges et de l'hémoglobine; ainsi que des grands mononucléaires, phagocytes spéciaux des hématozoaires du paludisme.

Il y avait là des espérances merveilleuses qu'Armand Gautier développa encore dans la séance du 29 avril 1902 en donnant des indications précises pour la cure des différentes modalités du paludisme: fièvre tierce simple, double tierce, quarte, triple quarte, dérivées des observations faites sur 23 malades et sur les intervalles de leurs rémissions.

Toutefois Armand Gautier trouva en Laveran un adversaire plutôt incrédule, qui conservait toute sa confiance en la supériorité et la spécificité de la quinine. Plusieurs notes à l'Académie de Médecine nous ont conservé les discussions et les débats très vifs qui eurent lieu à ce sujet. Le résultat final semble bien que si les résultats obtenus par le docteur Billet n'étaient pas contestables, les heureux succès qu'ils relaient étaient dûs à ce que l'arrhénil avait été administré à une période de l'année où la fièvre prend une forme peu grave, facile à guérir. Les cas sérieux de paludisme ne reçoivent des arsenicaux en question qu'un secours secondaire, mais non curatif. On sait que la quinine elle-même n'apporte que rarement la guérison totale, mais elle est incontestablement plus efficace. Nous avons ici un exemple de hâte dans les publications, qu'il faut éviter, surtout quand il s'agit de médications.

Lorsque le 606, ou chlorhydrate de dihydroxydiaminoarsénobenzène, fit son apparition en France, avec une réclame tapageuse dans laquelle Erlich n'était d'ailleurs pour rien, on pense bien qu'Armand Gautier ne resta pas en dehors des débats passionnés qui prirent essor à l'Académie de Médecine et en diverses autres sociétés. Dans sa communication à l'Académie de Médecine du 8 novembre 1910, il se cantonna dans une réclamation appuyée sur des témoignages de divers médecins. « J'ai voulu établir seulement, conclut-il, que de tous ces composés (606, hectine, atoxyl, etc.) qui dérivent de ceux que je faisais connaître il y a douze ans, celui-là est le plus précieux qui, avec ou sans mercure, guérit non pas à plus faible dose, ni dans le plus bref délai possible, mais celui qui tout en guérissant définitivement le malade, lui fait courir le minimum de danger ». Armand Gautier faisait allusion à l'innocuité des méthyl-arsinates comparé à la toxicité plusieurs fois éprouvée dans l'emploi du 606. Et Léon Labbé d'ajouter :

« Je constate que la citation des textes précis qu'il a mis sous nos yeux, et que l'emploi de la thérapeutique qu'il a préconisée depuis plus de dix ans, par des hommes tels que nos confrères Danlos et Brocq, établissent à mon avis, un droit de priorité incontestable en faveur de notre collègue. Il est vrai que le résultat de ses travaux a été simplement publié dans nos recueils scientifiques,

et non livrés à la publicité de la grande presse, comme il a été fait pour le 606 ».

Chacun sait toutefois que l'épilogue de ces controverses a donné raison à ceux qui trouvèrent finalement le moyen de donner au 606 une forme moins agressive que celle qu'il possédait à l'origine et que grâce à ses combinaisons méthylène-sulfitées ou sulfoxyées, il est devenu un réel agent curatif de la syphilis et que jusqu'ici on n'a rien trouvé de mieux, ce qui ne veut nullement dire qu'on n'y arrivera pas.

Il n'en reste pas moins que nous devons à Armand Gautier l'emploi thérapeutique des cacodylates et des méthylarsinates ; leur inscription dans de nombreuses pharmacopées suffit à prouver le profit que la médecine en tire journellement.

* * *

Armand Gautier, lors de ses travaux sur la composition de l'air dont nous parlerons dans un instant, y a recherché l'iode. Antérieurement, aux résultats positifs de Chatin, de Marchand, de Bussy, s'opposaient autant de résultats négatifs de Baumhauer, de Lohmeyer, de Martin, de de Lucca.

Armand Gautier s'en occupa en 1899 ; il eut l'idée de filtrer l'air pour examiner séparément les particules solides et le gaz épuré. Il a trouvé que l'air filtré ne contient pas d'iode, mais il y en a de petites quantités dans les poussières, algues, spores, arrêtées par le filtre. A Paris, on trouve ainsi dans 1 mètre cube 0,0013 mg. d'iode ; mais l'air de la mer en fournit 12 fois plus. Ce qui est remarquable, c'est que cet iode n'est pas minéral ; pour le révéler, il faut procéder d'abord à une fusion ignée en présence de potasse pure. Celle-ci est ensuite éloignée à l'état de sulfate par précipitation avec de l'alcool qui dissout l'iodure. L'alcool évaporé, on recommence au besoin la précipitation ; finalement, l'iodure amené à un petit volume est décomposé par de l'azotite en milieu acide et l'iode mis en liberté est capté par du sulfure de carbone qui se colore en un beau violet que l'on compare à des solutions étalonnées.

En examinant l'eau de mer (et les eaux douces), Armand Gautier a constaté avec surprise qu'elle ne contenait pas traces d'iode minéral et que de plus, l'iode s'y trouve sous une forme organique soluble et une forme insoluble arrêtée par le filtre de porcelaine. Cet iode ne peut être également révélé que par fusion à la potasse ; le total est de l'ordre de 2,4 mg. par litre d'eau de mer. Les eaux fluviales en contiennent beaucoup moins, des quantités de l'ordre de 2 à 5 millièmes de milligrammes par litre, mais si faibles que soient ces quantités, on estime qu'il n'en passe pas moins 40 kilos d'iode sous les ponts de Paris chaque jour.

Pour Armand Gautier, l'iode est nécessaire à l'organisme, bien que les plus faibles proportions lui suffisent. Cette influence n'est pas en elle-même plus mystérieuse que celle des quantités infinitésimales d'argent ou de cuivre qui s'opposent à la vie de telles ou telles moisissures ou de certaines algues ou de l'impondérable

poids de zine nécessaire d'après Raulin au développement de l'*Aspergillus niger*.

L'iode existe en proportion notable dans tous les végétaux à chlorophylle de la classe des algues et dans les sulfuraires.

* * *

Les recherches d'Armand Gautier sur le dosage du fluor et sa répartition dans la nature ont été presque toutes exécutées avec le concours de Paul Clausmann, de 1909 à 1912.

Il s'agissait en beaucoup de cas, de doser de petites quantités de ce métalloïde. Les auteurs y sont parvenus par un ensemble remarquable de réactions successives qu'on peut résumer ainsi. Le milieu fluoré étant obtenu par des réactions adéquates ou bien se présentant naturellement, comme pour les eaux, on y provoque un précipité de sulfate de baryum ou de phosphate ammoniacomagnésien qui garde tout le fluor après évaporation à sec et reprise à l'eau alcoolisée. Pour extraire le fluor du résidu, on le place dans un creuset d'or spécial se prêtant à une attaque en vase clos par l'acide sulfurique; l'acide fluorhydrique et le fluorure de silicium dégagés sont absorbés par de la potasse placée dans un petit panier d'or suspendu en haut du creuset, sous son couvercle. On dissout dans l'eau la potasse imprégnée du fluorure et du fluosilicate de potassium formés; on fait bouillir pour décomposer le fluosilicate et on sépare la silice par le bicarbonate d'ammonium: la liqueur est précipitée à nouveau en formant moins de sulfate de baryum.

Cette fois on traite le précipité dans un creuset de platine agencé comme le précédent mais contenant du cristal concassé humide au lieu de potasse. L'acide fluorhydrique se change ainsi en fluorure de plomb, le plomb étant emprunté au cristal. On extrait le fluorure de plomb et lui seul, sans toucher au silicate, par une solution de chlorate de potassium. La solution fluoroplombique est alors traitée par l'hydrogène sulfuré en milieu gélatiné qui conserve l'état colloïdal du sulfure de plomb. On procède ensuite à un dosage colorimétrique. On peut ainsi trouver 0,1 mg. de fluor dans un litre d'eau et même, en se servant de la gravure sur verre suivant une ingénieuse et nouvelle technique, en déceler cinquante fois moins.

Dès lors, les auteurs furent en mesure de rechercher cet élément dans les matériaux d'origine animale les plus divers: peau et ses appendices, émail, cheveux, ongles, cornes, plumes, os, cartilages, tendons, cerveau, muscles, thymus, thyroïde, ovaires, corps jaune, glande mammaire, pancréas, foie, poumon, rate, estomac, cristallin, sang, lait, bile, fèces, urine, tout ceci souvent sur plusieurs espèces animales, parfois même à des âges différents.

Dans tous les cas, le rapport du fluor au phosphore fut établi; il varie énormément, descendant, par exemple, de 180 mg. dans 100 g. d'émail dentaire à 0,15 mg. dans 100 g. de muscle sec. Il y a donc une localisation très accentuée, mais on peut affirmer que le fluor existe dans tous les tissus et organes animaux.

Les rapports avec le phosphore fournissent également d'intéressantes comparaisons. Dans les tissus à vie intense le rapport du phosphore varie de 1 à 4 de fluor pour 350 de phosphore, tandis que dans les tissus à vie obscure, tissus de soutien, de protection ou d'ornementation, on trouve une partie de fluor pour 3,5 à 4,5 de phosphore; ce sont les proportions mêmes sous lesquelles ces éléments se trouvent associés dans les fluophosphorates minéraux.

Un homme excrète environ 1 mg. de fluor par jour, sans compter ce qu'il perd par desquamation, épilation, poussée des ongles, etc.

Le fluor des eaux de sources ordinaires, des glaciers, des lacs, des eaux minérales et des eaux marines fut également dosé. Nous ne pouvons naturellement pas analyser ici tous ces travaux. Les eaux douces en contiennent parfois jusqu'à 0,6 mg., l'eau de mer environ 0,2 mg. par litre; certaines eaux minérales, comme celles de Vichy, peuvent dépasser 6 mg.

Enfin Gautier et Clausmann ont cherché le fluor dans le règne végétal. Ils l'ont toujours trouvé, accompagné par le phosphore. Aussi cet ensemble considérable de déterminations laborieuses se termine-t-il ainsi :

« Quelqu'incomplets que soient les résultats de cette longue étude qui nous a occupés durant plusieurs années, ils ont tout au moins l'intérêt des choses sur lesquelles on n'avait jusqu'ici absolument aucun renseignement ».

« L'ubiquité du fluor dans les tissus végétaux et animaux montre que cet élément, que l'on croyait localisé seulement dans quelques rares tissus, est partout indispensable au fonctionnement de la cellule vivante ».

* * *

En 1898, à propos d'une étude dont il avait été chargé depuis plusieurs années par le Conseil d'hygiène et de salubrité de la Seine et de la Ville de Paris, en ce qui concerne les fumées issues des foyers, Armand Gautier fit connaître un procédé de dosage de l'oxyde de carbone dilué dans de grandes quantités d'air. « J'étais au train, dit-il, d'écrire les résultats de ce long travail dont la publication va commencer cette semaine même, lorsque la note de M. Nicloux sur le dosage de l'oxyde de carbone mélangé à de grands volumes d'air, note parue dans le dernier numéro des Comptes-Rendus, m'est tombée sous les yeux. Quoique, par un détail, cette méthode diffère de la mienne, je dois dire que l'oxydation de l'oxyde de carbone par l'anhydride iodique me sert depuis sept ou huit années à doser l'oxyde de carbone dilué dans l'air au 1000^e et même au 20000^e, que mes préparateurs et élèves s'en servent et la connaissent, etc... » Nous nous trouvons encore une fois dans un cas où Armand Gautier dut défendre le fruit de son travail.

La réduction de l'anhydride iodique par l'oxyde de carbone avait été reconnue par Ditte en 1870. Armand Gautier vérifia qu'elle avait lieu à 85-80° (Nicloux opérait à 150°). Il s'en servit d'abord en mesurant le volume de gaz carbonique produit, puis en fixant l'iode sur du cuivre. L'air de Paris ne contient que des traces d'oxyde de carbone. Il fallut à cette occasion étudier aussi

les causes d'incertitudes inhérentes à de telles analyses, ce qui conduisit à examiner par le menu les conditions d'absorption limites du gaz carbonique et de la vapeur d'eau, dilués dans de grands volumes d'air ou de gaz inertes. Ce travail devait être le prélude à des recherches étagées de 1898 à 1903 sur les gaz combustibles de l'atmosphère, recherches patientes qui aboutirent, en tout premier lieu à la supposition que du formène existe à faible dose dans l'atmosphère, au moins celle des villes, mais qu'il ne doit pas être le seul composé hydrogéné. En opérant ensuite dans les bois, à Laiuville, puis au pied du mont Canigou dans les Pyrénées, à 2400 m. d'altitude, on vit baisser le taux de carbone par rapport à l'hydrogène et la conviction s'imposa que l'air contient normalement de l'hydrogène, en quantité, d'ailleurs fort appréciable, près de deux dix-millièmes. En s'installant au phare de Roche-Douvres, à 56 m. au-dessus de la mer, à 40 km. de la côte, on ne trouve même presque plus de carbone, mais toujours de l'hydrogène, ce qui vint singulièrement affermir la première conclusion.

Naturellement Armand Gautier s'est soucié de la provenance de cet hydrogène et il l'a rapportée aux réactions constantes de l'eau sur les matériaux ignés; de là, il s'échappe dans l'atmosphère par toutes les fissures, suffioni, événements, sources hydrominérales, sans compter qu'il peut en être resté au moment de la formation de l'eau terrestre.

L'existence de telles quantités d'hydrogène a été l'objet de réserves de la part de lord Rayleigh et de Leduc. Mais elle a eu une confirmation dans les expériences d'extraction directe de l'hydrogène libre de l'atmosphère par E. D. Liveing et J. Dewar en 1900. En recueillant les parties les plus volatiles de l'air liquide, ils ont obtenu un résidu gazeux contenant incontestablement de l'hydrogène libre. On voit ainsi comment une recherche initialement demandée pour une raison pratique d'hygiène a abouti à une découverte des plus intéressantes.

* * *

J'arrive maintenant aux travaux d'hydrologie. Armand Gautier s'en est beaucoup occupé. Il est même intéressant de noter que c'est par un travail d'hydrologie, en commun avec son maître Béchamp, que son nom a figuré pour la première fois en 1861 dans les Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences. Il s'agissait de l'eau de Balarue-les-Bains. La caractéristique de cette analyse fut certainement la présence du cuivre en quantité très appréciable, correspondant à 0,42 mg. d'oxyde de cuivre par litre. Les auteurs se préoccupèrent déjà de rechercher d'autres éléments relativement rares comme le brome, le manganèse, l'ion phosphorique.

La thèse de Doctorat en Médecine d'Armand Gautier, soutenue en 1862, avait pour titre : Etude générale des eaux potables suivie d'une application particulière aux eaux de source de la ville de Narbonne, thèse volumineuse de 241 pages; on y trouve de longs aperçus sur l'importance des doses très faibles de matières très

actives que l'on rencontre souvent dans les eaux. Mais l'idée de Gautier était à cette époque qu'elles n'ont aucun effet sur l'être vivant *quand elles n'existent dans les eaux qu'en quantité beaucoup plus petite que les plus faibles que l'on a reconnues pouvoir être utilement employées dans l'art de guérir*. En voulant comparer les effets de ces traces à ceux d'un médicament, on ne pouvait évidemment pas en déduire les effets physiologiques normaux proprement dits.

Armand Gautier avait eu pour but de donner une vue d'ensemble sur la question des eaux potables au point de vue aliment plastique, origine, hygiène, composition, altération, méthodes analytiques.

Passant à l'extrême de la carrière d'Armand Gautier nous trouvons qu'en 1911, cette fois avec Charles Moureu, il analysa l'eau du parc Sainte-Marie à Nancy. Cette analyse est intitulée : examen d'une eau thermale nouvelle, présentée comme prototype d'une étude physico-chimique moderne d'eau minérale. Méthodes de dosage de faibles quantités de lithium, manganèse, antimoine, brome, fluor, gaz rares, etc. On opérait parfois sur 30 litres d'eau. Les détails manipulatoires sont exposés avec minutie, cela va de soi. Peu auparavant, en 1907, les mêmes savants avaient analysé l'eau artésienne d'Ostende en la présentant également comme la plus complète qui ait été faite dans le domaine hydrologique. Cette eau se singularise par sa forte teneur en bore, correspondant par litre à 0,0885 g. de borate $B_4O_7Na_2 + 2H_2O$ et par sa faible teneur en chaux, 0,0150 g., bien que la minéralisation totale soit de 2,77 g. au litre.

Mais ce côté purement technique ne fit que s'intercaler dans un ensemble de travaux sur les eaux minérales et thermales au point de vue de leur genèse et plus particulièrement sur leurs rapports avec le volcanisme. Déjà en 1885, dans la revue Scientifique (Revue rose), Armand Gautier avait écrit un long article sur l'origine des eaux thermominérales et leur relation avec la structure du sol. Il y avait là certainement une ressemblance des leçons de Géologie de l'Ecole des Mines.

Sur ce thème, Armand Gautier a publié de très nombreux articles et mémoires où l'ingéniosité des expériences ne le cède pas à l'originalité des conséquences qu'on en déduit.

Le thème général en est que les eaux minérales doivent être considérées comme ayant deux origines : superficielle et profonde. La première origine appartient à des eaux qui ne sont que les résurgences des infiltrations d'eau pluviales, cheminant dans le sol, suivant un parcours qui les met en contact avec des roches auxquelles elles soustraient des matériaux plus ou moins abondants ; selon la profondeur atteinte dans un circuit ressemblant à celui d'un siphon renversé, l'eau sortira plus ou moins minéralisée, plus ou moins chaude. Cela fut enseigné par Daubrée et d'autres et est certainement vrai pour certaines eaux. Mais Elie de Beaumont avait pensé, dès 1847, que les eaux minérales avaient même origine que les filons métalliques. Modifiant cette opinion, Armand Gautier admet qu'à côté de ces eaux d'infiltration ou

météoriques, il y a des eaux vierges ou nouvelles, d'origine ploutonienne ou ignée venant du tréfond de l'écorce terrestre. Et il donne les détails qui les opposent point pour point aux eaux météoriques : situation géologique en rapport avec les failles éruptives ou filoniennes, débit indépendant des saisons, débit souvent rythmé rappelant le caractère strombolien d'un volcanisme atténué, composition constante, température souvent élevée, constitution spéciale attestée par la présence du fluor, du bore, de l'arsenic, du phosphore, du brome, de l'iode, du soufre à l'état de sulfure alcalin, des bicarbonates alcalins, de la silice, des silicates alcalins, du fer, du cuivre, etc., de l'ammoniaque, de l'azote libre, des gaz rares, parfois de l'hydrogène et du méthane.

Nous ne pouvons suivre Armand Gautier dans toutes ses démonstrations. Nous rapporterons quelques-unes de ses opinions.

Puisque les eaux vierges ou juvéniles viennent de la profondeur, il faut que les roches puissent la fournir. En fait Armand Gautier a montré que les roches primitives : granits, porphyres, ophites, etc., contiennent de l'eau, malgré les températures élevées qu'elles sont censées avoir supportées. Mises en poudre et séchées à 200-250°, puis ensuite portées au rouge, elles dégagent entre 250° et le rouge des quantités d'eau de l'ordre du décagramme par kilo, en même temps que plusieurs litres de gaz où prédomine l'hydrogène.

Le chiffre d'eau formé semble bien faible pour alimenter les sources thermales qui, rien qu'en France débitent, dit-on, 70.000 mètres cubes par jour. Qu'à cela ne tiennet ! Passons du kilo de granit au kilomètre cube. Et voilà que ces mille milliards de décimètres cubes, soit 3 mille milliards de kilos de roche, vont nous fournir 30 milliards de kilos d'eau, soit 30 millions de mètres cubes, de quoi faire couler nos sources thermales pendant plus de 400 jours. Et Armand Gautier de faire remarquer qu'un kilomètre cube n'est que bien peu de chose dans les grandeurs géologiques des couches incandescentes infraterrestres. Je passe sous silence les calculs de pression auxquels on peut se livrer en supposant gaz et eau aux environs de 1300°. Un tassement brusque, c'est une éruption volcanique déchaînée, Un tassement modéré, c'est l'entretien des sources thermales.

Pour expliquer leur permanence, il faut tout de même que la roche déshydratée récupère son eau. Voici comment Armand Gautier s'en explique :

- Les matériaux de la roche anhydrifiée par le feu emprunteront l'eau qu'elle avaient perdue, soit à l'hydrogène venu des profondeurs et qui va s'oxyder au contact des roches, soit aux couches rocheuses superposées, que leur moindre échauffement n'avait pas suffi à déshydrater. Dans ce dernier cas, appelée de couche en couche vers les profondeurs en vertu de l'affinité chimique des matériaux rocheux déshydratés, l'eau cheminera du dehors au dedans pour aller compléter l'hydratation des couches profondes.

- Cet appel venu de l'intérieur finira par se faire sentir à la zone beaucoup plus excentrique où l'eau a pu pénétrer du dehors par inhibition ou capillarité et à son tour cette eau arrivée à cette profondeur en vertu de la pesanteur ou de l'inhibition, pourra être

attirée plus bas, non plus par capillarité, mais en raison de son affinité pour les matériaux des roches déshydratées par le feu, affinité chimique autrement puissante que les forces physiques pour assurer ce cheminement de l'eau vers les roches les plus profondes. »

Les échauffements et refroidissements alternatifs nécessaires pour que la même roche puisse servir indéfiniment à prendre et à fournir de l'eau sont expliquées par des oscillations dues aux pressions gazeuses qui éloignent ou rapprochent ces roches du magma incandescent.

Pour montrer la genèse des substances spécifiques des eaux minérales vierges, Armand Gautier réalisa toutes sortes de réactions génératrices des principes minéralisateurs : action de l'eau sur les sulfures de fer, de plomb, sur le gaz carbonique, sur le gaz sulfhydrique, sur les silicates et sulfosilicates, action de la silice sur les sulfures, les chlorures, du gaz carbonique sur les silicates, etc., et y retrouva nombre d'explications de la composition de certaines eaux minérales.

Nous ne pouvons que signaler ses nombreuses publications de 1899 à 1910 sur le volcanisme et principalement sur le rôle de l'eau, sur la nature et l'origine des gaz qui forment les fumerolles volcaniques ou qui sortent des cratères des anciens volcans.

Ayant été contredit à propos du rôle de l'eau, comme cause efficiente des éruptions et des séismes, Armand Gautier écrivit à ce sujet de longs articles dans la Revue Scientifique pour démontrer le bien fondé de ses opinions et, ce qui est plus remarquable encore, bien que proche de ses 70 ans, en 1906 et en 1907, il alla lui-même recueillir des gaz de fumerolles sur le Vésuve; la première fois alors que durait encore la grande éruption d'avril 1906; la seconde, un an après. Grâce à un appareil spécial il les a prélevés à une profondeur de plusieurs mètres dans les fissures de la lave encore à près de 300°. On y trouve alors plus des deux tiers de vapeur d'eau, avec d'autant plus de gaz carbonique que le temps écoulé depuis l'éruption est plus grand; il y a toujours de l'oxyde de carbone, de l'oxygène et de l'azote; au début, il y a de l'acide chlorhydrique, etc.

A ce travail sur le terrain se rattachent de nombreux travaux de laboratoire, souvent exécutés pour la plupart avec Clausmann sur la Chimie des phénomènes volcaniques : production d'hydrogène dans les roches ignées, action de la vapeur d'eau sur les sels ferreux, sur l'oxyde de carbone, sur les sulfures au rouge, de l'hydrogène sulfuré sur les oxydes métalliques et métalloïdiques, action de l'oxyde de carbone mêlé ou non d'hydrogène et de gaz carbonique sur les oxydes de fer, action du fer sur l'oxyde de carbone, action des argiles sur le sulfure de carbone, etc...

A propos de ces études, signalons encore un travail antérieur fait avec Hélier, en 1896, par lequel les auteurs montrèrent que la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène commence dès 180° et que l'explosion ne se produit que très au-dessus du rouge à 840° à la condition de faire les expériences dans un milieu tel que la masse réagissante soit maintenue à température constante, c'est-à-

dire en présence de matériaux inertes en quantité suffisante pour soustraire rapidement la chaleur dégagée. À des températures convenables. à 300°, par exemple, le gaz tonnant donne ainsi une combustion limitée à 38 p. d'eau pour 1000. Les auteurs estiment ainsi qu'à température constante, le produit de la combinaison des deux gaz limite on refène, dans une très large mesure, la tendance de ces gaz à se combiner; les limites augmentent avec les températures, et n'ont rien à voir avec les dissociations.

Les mêmes auteurs ont aussi étudié la combinaison du chlore et de l'hydrogène secs ou humides, pris soit en quantités théoriques, soit avec excès de l'un d'eux, à l'obscurité ou en présence de lumière de puissance bien établie.

* * *

J'arrive enfin à un côté plus humain, si l'on peut dire, de l'œuvre d'Armand Gautier, celui de son action dans le domaine de l'hygiène. Nous avons dit que c'était à titre de membre du Conseil d'hygiène, où il entra en 1878, qu'il entreprit ses travaux sur la composition de l'air. Nous pourrions ajouter que dès son arrivée il eut à s'occuper de la question du saturnisme. Il s'y employa si bien, qu'en quelques années le Conseil obtenait des dispositions législatives qui annihilèrent très rapidement les méfaits du plomb. Le cuivre passait aussi pour malfaisant, surtout à cause des conserves reverdies. Armand Gautier montra qu'une certaine tolérance était ici admissible, alors que le plomb est véritablement et constamment un agent mortel. Ses études furent si complètes qu'elles formèrent la matière d'un ouvrage publié en 1883 : *Le cuivre et le plomb dans l'alimentation et l'industrie au point de vue de l'hygiène*.

Le vin a été, pour Armand Gautier, un sujet de prédilection toute naturelle, puisque son père après avoir exercé la médecine, était devenu viticulteur. Armand Gautier lui a consacré de nombreux articles, étalés de 1876 à 1906, destinés à sauvegarder la bonne réputation de nos vignobles.

Rien que dans notre Bulletin de 1876 figurent une trentaine de pages relatives à la coloration frauduleuse des vins et aux moyens de la reconnaître; combien d'autres plus tard dans divers périodiques! La connaissance d'Armand Gautier en la matière était si bien établie que le livre intitulé : *Sur la sophistication et l'analyse des vins* qu'il écrivit en 1876, fut réédité en 1877, en 1884 et en 1891. Ce succès dispense d'en louer la valeur. Nous en dirons autant de son livre sur l'alimentation et les régimes chez l'homme sain et chez les malades qui eut trois éditions. C'est un ouvrage fourmillant de documents qu'on trouverait difficilement ailleurs, et qui assurait à son auteur une compétence et une autorité auxquelles les pouvoirs publics eurent souvent recours.

Ce serait forcer votre patience que de citer seulement les titres des quelque cinquante rapports, notes et communications faits au Conseil d'Hygiène. Leur variété va des cosmétiques pour effacer les rides à l'incinération des ordures ménagères, à la conserva-

tions des viandes, aux émanations acides dégagées par les accumulateurs de tramways, etc..., montrant la souplesse de l'esprit qui apportait d'heureuses solutions à des soucis d'hygiène si changeants.

Je m'arrête ayant abusé de votre bienveillance, mais n'ayant pas épuisé le sujet, car j'ai dû omettre une grande multitude d'autres travaux, ouvrages, conférences, rapports, discours, biographies, essais philosophiques, qui sont la menue monnaie des hommes dévorés d'activité comme Armand Gautier. Je me sentirai un peu quitte avec vous, si, en vous remémorant le principal de l'œuvre d'Armand Gautier, je vous ai rappelé un homme d'action, un enthousiaste de la science désintéressée, un chercheur ardent plein d'originalité, qui ne craignait pas de s'écarter des théories établies et trouvait ainsi des imprévus tels que carbylamine, ptomaines, leucomaines, arsenic normal, anaérobiose des tissus, hydrogène de l'air, genèse des phénomènes volcaniques et des eaux thermales, suivant ainsi la fantaisie heureuse de son esprit, mais n'oubliant cependant pas que si ses devoirs d'état lui dictaient de servir la Science, il a aussi pensé que la Science doit servir l'homme. Jamais il n'a cessé de rester fidèle à son programme : le travail. Certes, si son père, comme Lebon le rappelle, lui demanda de suivre la voie des applications scientifiques, on peut affirmer que jamais désir paternel ne fut plus dignement exaucé.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 26 NOVEMBRE 1937.

Présidence de M. JOLIBOIS, Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté :

Sont nommés membres de la Société :

MM. RAOUL, PARISOT, BOUILLOUX, CUCULESCO, DURANTON, INSTITUT FRANÇAIS DU CAOUTCHOUC et SOCIÉTÉ DES PLANTATIONS DES TERRES ROUGES.

Sont présentés pour être nommés Membres :

M. PERROT (Roger), ingénieur-chimiste E. C. M., 24, boulevard Pétain, Mulhouse (Haut-Rhin) ; présenté par MM. LICHTENBERGER et BATTEGAY.

M. CORNUZ (Paul), docteur ès sciences, assistant à la Faculté de Pharmacie, 17, rue Thouin, Paris (5^e) ; présenté par MM. LEBEAU et LEROUX.

M. BERNANOSE (André), ingénieur E. C. P., licencié ès sciences physiques, 33, boulevard Clémenceau, Nancy (Meurthe-et-Moselle) ; présenté par MM. COURTOT et LAFFITTE.

M. FRITZ (René), assistant à l'Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris ; présenté par MM. KRAVZOFF et CHAMPETIER.

Un pli cacheté a été déposé le 13 novembre, n° 744, par MM. LE-MARCHANDS et H. SONNIER.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Chimica generale ed Inorganica, par le P^r Guiseppe BRUNI, de l'Université de Milan, avec la collaboration du P^r G. R. LÉVI, de l'Université de Pavie. 4^e éd. Liberia Editnie Politecnica, Milan, 1937.

Aguas Minerales de la Republica Argentina. Vol. VII. *Province de Mendoza*, Ministère de l'Intérieur, Buenos-Aires, 1937.

Méthodes d'analyse des produits sidérurgiques appliqués à l'éta-lonnage des échantillons types, par M. A. LASSIEUR, docteur ès sciences. Librairie de l'Enseignement technique, L. Eyrolles, éditeur, Paris, 1937.

Transpositions moléculaires et nouvelles synthèses en série alicy-clique. Thèse de doctorat ès sciences physiques, par M. Michel-Antoine PINEAU, Montpellier, 1937.

Recherches sur l'électrolyse des silicates fondus. Thèse de doctorat ès sciences physiques, par M. DODERO, Grenoble, 1937.

M. G. URBAIN présente à la Société un ouvrage posthume de Victor GRIGNARD, *Précis de Chimie organique*, publié par MM. Roger GRIGNARD et J. COLONGE. Masson et C^{ie}, Paris, 1937.

M. LE PRÉSIDENT donne la parole à M. DELÉPINE qui, à l'occasion du centenaire de la naissance d'Armand GAUTIER, expose la vie et l'œuvre de cet illustre savant. Cette conférence est longuement applaudie.

M. G. PETIT expose ses recherches sur le *Mécanisme d'attaque de quelques arsines par l'acide sulfurique concentré*.

L'auteur établit l'équation globale d'attaque sulfurique du méthylarsenic. Il distingue dans ce phénomène :

1° L'oxydation, à la température ordinaire, en oxyde de méthylarsine.

2° L'oxydation, à plus haute température, de l'oxyde de méthylarsine précédemment formé en acide monométhylarsinique.

3° La coupure de cette dernière molécule suivant un mécanisme d'hydrolyse, sans oxydation.

4° La destruction, par oxydation sulfurique, des groupements carbonés libérés lors de la coupure.

A 220°, par exemple, ces trois dernières réactions se passent à la fois dans le milieu.

L'auteur étudie ensuite l'attaque sulfurique de l'acide diméthylarsinique, il y a comme dans l'acide monométhylarsinique coupure et destruction ultérieure des groupements carbonés, mais la coupure se fait suivant un mécanisme différent.

En présence d'un excès d'acide sulfurique, toutes ces réactions sont du premier ordre.

Ont pris la parole MM. CABRÉ, KAHANE, PRÉVOST et JOLIBOIS.

M. GAULT, en son nom et celui de M. J. BURKHARD, communique :

Sur la méthyl-cyclopenténolone du goudron de bois.

La méthyl-1 cyclopentène-1 ol-2 one-3 du goudron de bois a pu être obtenue synthétiquement par chloruration directe de la méthyl-1 cyclopentanone-2 préparée elle-même à partir de l'éther adiplique par cyclisation, méthylation et décarboxylation successives. La chloruration conduit à un mélange de dérivés chlorés dont l'un, le dérivé dichloré en 3.3, s'hydrolyse facilement avec formation de la méthylcyclopenténolone.

SÉANCE DU 10 DÉCEMBRE 1937.

Présidence de M. JOLIBOIS, Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés membres de la Société :

MM. PERBOT, CORRIEZ, BERNANOSE et FRITZ.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

MM. BLANC, CARLET, CEYZERIAT, JAVORSKI, R. PRINCE, GRASS, P. KOETSCHET, SCHUPPON, POUILLOT, GALLIX, CHARRIN, MENAT, SALE, STEINBACH, M^{lles} GINNEL et SOULA, Ingénieurs-chimistes aux Usines Rhône-Poulenc, présentés par MM. C. POULENC et GRILLET.

M. VUILLAUME (Robert), agrégé de chimie des Ecoles Vétérinaires, École Nationale Vétérinaire d'Alfort (Seine), présenté par MM. MOREL et TAPERNOUX.

M. Léopold LASERSON, Administrateur délégué des Établissements Léopold Laserson, Fabrique de matières premières pour parfumerie et savonnerie, 14, rue Jean Bonal, La Garenne-Colombes (Seine), et M. Ernest SCHIFTAN, Ingénieur chimiste, Directeur technique des Établissements L. Laserson, 8, rue Émile Allez, Paris (17^e), présentés par MM. DELABY et CHAMPETIER.

M. FREUNDLER fait hommage à la Société Chimique d'un mémoire de M. DOYARD intitulé :

Étude de la teneur et de la répartition du manganèse et du titane chez Chloro perfoliata.

Ce travail qui a été fait à la Fondation Le Bel, est présenté comme Diplôme d'Études supérieures à la Faculté des Sciences de Paris.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Die Diffusionsanalyse am Blutplasma par M. Rudolf BUCHER. Benno Schwabe et Co. Verlag, Bâle 1937.

The Analysis of the natural perfumes. Concrete oils, Enfleurage products, absolute oils par MM. R. Y. NAVES, S. SABETAY et L. PALFRAY.

Leçons de Philosophie Chimique de J.-B. Dumas. Avant propos de M. G. Urbain.

Traité Élémentaire de Chimie de Lavoisier. Avant-propos de M. H. Le Chatelier.

La Synthèse totale en chimie organique. Préface et Commentaires de M. M. Delépine.

Les classiques de la Découverte Scientifique, Gauthier-Villars, Paris 1937.

M. CHARONNAT demande l'ouverture du pli cacheté n° 686 qu'il a déposé le 12 juillet 1935. Le texte en sera publié au *Bulletin*.

M. le Président informe la Société du décès de M. G. LASÈGUE et lit la notice suivante que nous a fait parvenir notre collègue G. CHAUDRON :

Gaston LASÈGUE qui vient de mourir à l'âge de 49 ans, avait fait ses études à la Sorbonne. Ancien assistant des professeurs Guichard à la Faculté des Sciences et Péchard au P. C. N., il avait publié au *Bulletin de la Société Chimique*, avant la guerre, des travaux intéressants sur les composés oxygénés du chlore et la spectroscopie. Tous ceux qui l'ont connu à cette époque se souviennent de lui comme d'un expérimentateur très habile et ingénieux.

Après avoir fait brillamment son devoir pendant la guerre, il a su créer à Paris une grande industrie : la Société des Parfums Lasègue et Cie ; mais il n'avait pas abandonné son désir de continuer ses recherches scientifiques et il avait installé dans son usine un laboratoire modèle de recherches où il travaillait personnellement à la mise au point de nouvelles méthodes de spectroscopie quantitative.

M. LE PRÉSIDENT souhaite la bienvenue au Professeur E. MOLES et lui donne la parole pour une conférence intitulée :

Résultats les plus récents dans la détermination des poids moléculaires et atomiques par la méthode des densités limites.

Dans un exposé extrêmement clair et documenté M. le Professeur MOLES expose les travaux les plus récents effectués dans son laboratoire par la méthode des densités limites.

M. LE PRÉSIDENT remercie M. MOLES et lui remet aux applaudissements de l'assistance la médaille Lavoisier, en souvenir de cette brillante conférence qui paraîtra prochainement au *Bulletin*.

M. DOMANGE expose ses recherches sur la stabilité du sulfate de manganèse trivalent à la chaleur.

Dans une communication précédente nous avons indiqué que le sulfate de manganèse trivalent se décompose sous l'influence de la chaleur à une température supérieure à celle trouvée dans la littérature (160° C.).

A l'aide d'une capsule manométrique en verre, il nous a été possible de préciser que le dégagement d'anhydride sulfurique provenant de la décomposition du sulfate n'est observable qu'à partir de 300° C.

M. FREYMANN, en son nom et celui de M. GUÉRON, communique sur une étude par absorption dans le proche infrarouge des solutions organiques de gaz chlorhydrique.

Les solutions de ClH sec dans les solvants anhydres (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, dioxane et C_6H_6) ont été préparées et examinées à basse température (— 73° au point de fusion). Dans tous les composés oxygénés les bandes (CH) sont déplacées vers les hautes fréquences, et les bandes (OH) supprimées, par la présence de ClH. Les bandes C-O-C du dioxane et de l'éther sont fortement atténuées, et déplacées vers les hautes fréquences. L'influence du réchauffage jusqu'à la température ordinaire est insignifiante. Discussion sur la constitution des solutions en question : les formules oxonium habituellement données ne semblent pas convenir.

Une discussion a suivi cet exposé à laquelle ont pris part MM. LANTZ. M^{me} FREYMANN, MM. VAVON, G. DUPONT, GUÉRON, DUBRISAY, PRÉVOST et JOLIBOIS.

Société chimique de France. — Section de Lyon

SÉANCE DU 19 NOVEMBRE 1937.

Présidence de M. FROMAGEOT, président.

Combustion hétérogène des mélanges d'oxyde de carbone, d'hydrogène et d'oxygène.

M. PRETTRE a étudié la réaction hétérogène se produisant à la surface du verre pyrex entre l'oxyde de carbone, l'hydrogène et l'oxygène à des températures comprises entre 550 et 600°C sous des pressions de 150 à 750 mm. Hg. Le récipient est garni d'un remplissage compact de menus fragments du même verre, selon la technique habituelle, pour accroître la vitesse du processus hétérogène et empêcher l'apparition de la combustion homogène en chaînes. Les mesures sont faites en récipient clos isotherme par enregistrement des variations de pression en fonction du temps.

La plupart des mélanges ternaires s'oxydent à une vitesse bien supérieure à celle des mélanges CO-O₂ purs et qui est indépendante des concentrations initiales en CO et O₂, donc selon la loi très simple :

$$W = \frac{d(\text{H}_2\text{O})}{dt} = K \cdot (\text{H}_2)$$

qui a déjà été obtenue par divers auteurs pour la combustion hétérogène des mélanges oxyhydriques purs.

Deux exceptions importantes ont été constatées :

1^o Quand les mélanges titrent un excès de combustible, l'effet accélérateur de l'hydrogène se fait toujours sentir mais il demeure inférieur à celui prévu par la relation cinétique précédente ;

2^o Les mélanges CO-O₂ purs contenant un fort excès d'oxygène s'oxydent à une vitesse relativement élevée. Une très faible addition d'hydrogène réduit quelque peu cette vitesse, mais une addition plus forte substitue à cet effet inhibiteur l'action accélératrice habituelle, et l'oxydation est régie par la loi ci-dessus quand la pression initiale d'hydrogène dépasse 50 mm. Hg.

Les deux cas où la loi de combustion hétérogène de l'hydrogène ne régit pas l'oxydation de surface des mélanges ternaires sont justement ceux dont la température d'inflammation spontanée est aisément changée de plus de 100° par une modification de la nature des parois chaudes au contact desquelles se produit l'inflammation.

*Méthode de dosage spécifique de l'alanine
et de la somme sérine + acide aspartique.*

M. FROMAGEOT, au nom de M. HEITZ et au sien, décrit une méthode permettant le dosage spécifique de l'alanine d'une part, et de la somme sérine + acide aspartique de l'autre.

Cette méthode consiste, comme la méthode de Friedemann et Kendail, à transformer les acides aminés en les acides hydroxy correspondants ; mais alors que la méthode préconisée par les auteurs américains n'est nullement spécifique de l'alanine, celle dont il s'agit ici met en œuvre l'oxydation des acides hydroxy dans des conditions telles (présence d'acétate mercurique) que l'alanine seule donne de l'acétaldéhyde qui est dosé colorimétriquement et spécifiquement.

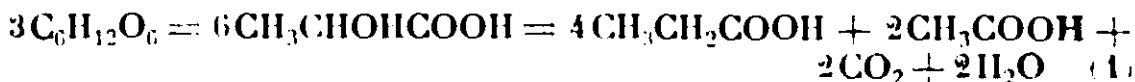
En modifiant légèrement les conditions d'oxydation, l'on obtient quantitativement de l'acétaldéhyde à partir de la sérine et de l'acide aspartique, ce qui permet le dosage de l'ensemble de ces deux acides.

Comme il est relativement facile d'éliminer l'acide aspartique sous forme de sel de calcium, on voit qu'il est ainsi possible de doser isolément chacun de ces trois acides dans un mélange quelconque d'acides aminés. Les quantités d'acides aminés nécessaires pour ce dosage sont de l'ordre de quelques milligrammes. Il s'agit ici d'une microméthode.

La fermentation du glucose et de l'acide lactique par les bactéries propioniques croissant en milieu défini.

M. FROMAGEOT, au nom de M. BOST et au sien, présente un travail sur le métabolisme d'une série de substances, notamment du glucose et de l'acide lactique, par différentes espèces de bactéries propioniques (*Propionibacterium pentosaceum*, *P. Zeae*, *P. Thônii*) soit en voie de croissance dans un milieu simple (milieu « défini » de Fromageot et Piret), soit en voie de croissance dans un milieu complexe (eau de levure), soit à l'état non proliférant en solution saline très simple.

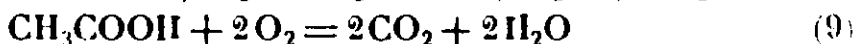
Les résultats obtenus montrent que la dégradation du glucose et celle de l'acide lactique correspondent à des réactions différentes selon que ces dégradations sont liées ou non aux synthèses cellulaires ; le métabolisme anaérobie du glucose ou de l'acide lactique résulte de la combinaison des équations ci-dessous dont chacune intervient plus ou moins dans l'ensemble suivant les conditions expérimentales et la nature des organismes :



C'est à l'existence simultanée de ces réactions que sont dues les différences importantes si fréquemment observées dans la valeur du rapport *mol. ac. propionique / mol. ac. acétique*. Des bilans ont permis

de préciser la part qui revient à chacune d'entre elles au cours de fermentations réalisées dans des conditions données ; en particulier la réaction 3 joue un grand rôle dans la fermentation du glucose comme dans celle de l'acide lactique par les bactéries en croissance en milieu défini. Les expériences faites avec de tels organismes montrent que les synthèses cellulaires ne se font pas directement à partir du glucose, mais à partir de produits de sa dégradation fermentaire. Ces expériences avec les bactéries propioniques mettent ainsi en évidence, pour la première fois semble-t-il, une différence extrêmement nette entre fermentation par un organisme en voie de croissance, et fermentation par le même organisme à l'état non proliférant, différence permettant d'établir un lien entre fermentation et synthèse.

Le métabolisme aérobie du glucose et celui de l'acide lactique se font suivant les mêmes réactions, auxquelles viennent s'ajouter des réactions d'oxydation, schématisées par les équations ci-dessous :



D'autre part les expériences du présent travail permettent de calculer les quantités de glucose, ou d'acide lactique, ou d'acide pyruvique, disparues, en fonction du nombre de mm³ de CO₂ dégagé, mesurés au moyen de l'appareil de Warburg. Ce calcul a été utilisé dans un travail publié précédemment.

Essais sur le mécanisme de la cétolisation par les composés aminomagnésiens mixtes.

M. COLONGE, partant de ce fait que les composés aminomagnésiens mixtes condensent, avec d'excellents rendements en cétoles, les cétones possédant au moins trois atomes d'hydrogène autour de la fonction, tandis que pour les cétones plus ramifiées les rendements deviennent nuls, pense que cela peut-être attribué, soit à un phénomène d'énolisation soit à un phénomène d'empêchement stérique. Pour résoudre cette question, l'auteur essaie de réaliser une condensation mixte en utilisant une première molécule cétonique non énolisable mais présentant le maximum d'empêchement stérique, et une seconde molécule facilement condensable ; il constate qu'en ajoutant une molécule de pinacolone au mélange préalablement préparé d'une molécule d' α,α' -tétraméthylcyclohexanone et d'une molécule de dérivé bromomagnésien de la méthylaniline il ne se forme que le cétole de la pinacolone (pentaméthyl-2.2.5.6.6 heptanol-5 one-3), comme si l'aminomagnésien avait été ajouté directement à cette cétone.

L'auteur conclut que lorsqu'une cétone ne peut être condensée par un composé aminomagnésien c'est que l'encombrement autour de la fonction cétone est tel qu'il y a empêchement à la formation du complexe $\text{R} > \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{OMgX} \\ \text{N(R}_1\text{R}_2) \end{smallmatrix}$ qui est l'intermédiaire dans la formation du cétole.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

**N° 17. — Sur la constitution du corps de Russig
(soi-disant dioxy-6.13-pentacènediquinone-5.14.7.12);*
par M. Ch. MARSCHALK.**

(20.5.1937.)

Exposé des faits incompatibles avec la constitution pentacénique linéaire du corps de Russig admise par tous les auteurs qui, jusqu'à présent, ont étudié cette substance.

Hypothèse nouvelle : Le corps de Russig doit sa formation à une condensation « ellagique » de l'acide dioxy-1-4-naphtalène-carbonique-2 et non à une condensation « russique ».

Preuve expérimentale de cette hypothèse par fusion alcaline, obtention du tétraoxy-1-4-1'-4'-dinaphtyle-2-2' connu.

Dès le début de nos recherches dans la série du pentacène linéaire (1), nous avons été frappés par la différence fondamentale entre les substances que nous avons préparées, et celle qui avait été découverte par Russig (2) parmi les produits de transformation spontanée de l'acide naphthohydroquinone-1.4-carbonique-2. Notre intention première était de ne pas nous engager dans l'étude de la constitution du corps de Russig, mais nos travaux nous ont entraîné malgré nous vers l'examen de ce problème.

L'étude de la constitution de ce « corps de Russig » qui, après les travaux de cet auteur, a été reprise successivement par Hartenstein (3), puis par Philippi (4) et ses collaborateurs, Hernler, Sommer (5), Machek (6), avait dès le début de ces recherches abouti à la conception d'une structure pentacénique linéaire qui a été maintenue par tous les chercheurs suivants. Les divergences de vues ne portaient que sur la présence ou l'absence d'oxhydriles libres et leur répartition éventuelle dans la molécule.

La formule qui a été proposée en dernier lieu est celle d'une dioxy-6.13-pentacènediquinone-5.14.7.12 (I) (voir 6).

Dans nos mémoires antérieurs (1), nous avons déjà signalé quelques faits expérimentaux connus qui s'accordent mal avec cette formule, mais qu'à la rigueur on pouvait admettre avant de connaître les propriétés des substances de constitution identique ou très voisine que nous avons décrites nous-mêmes. A l'époque des travaux de Russig et aussi d'Hartenstein vers 1890-1892, les hydrocarbures pentacéniques et les quinones correspondantes étaient encore inconnus. Mais déjà en 1914, W. H. Mills et M. Mills (7) prenant connaissance de la description des propriétés qu'Hartenstein attri-

(*) Pli cacheté n° 730, déposé le 20 Mai 1937. Ouvert à la Séance du 12 Novembre 1937.

bue à son hydrocarbure $C_{22}H_{14}$ (obtenu par distillation du corps de Russig sur poudre de zinc et considéré par lui comme dibenzoanthracène) déclarent que celui-ci devait être très différent des carbures pentacéniques de constitution certaine, que ces auteurs venaient eux-mêmes de préparer.

Cette différence était encore plus frappante entre le produit d'oxydation de ce carbure d'Hartenstein, la soi-disante dibenzo-2.3.6.7-anthraquinone-9.10-et les véritables pentacène-mono-et-diquinones faciles à caractériser par leurs réactions, et qui avaient été synthétisées par les auteurs anglais. Ces derniers en conclurent que la distillation sur zinc du corps de Russig devait produire une transformation plus profonde de sa molécule que celle d'une simple réduction; par contre, ils s'accordaient avec les chercheurs antérieurs pour reconnaître la structure pentacénique linéaire de cette substance qu'ils considéraient comme l'unique représentant connu et bien délini de cette série au début de leurs propres travaux.

Après nous être assurés de la structure pentacénique linéaire de nos nouvelles substances en réalisant une filiation expérimentale entre celles-ci et les pentacène mono-et-diquinones de Philippi et de Mills (8), nous avons tenu à étudier leur comportement à la distillation sur poudre de zinc, comparativement au corps de Russig.

Nous avons trouvé que notre dioxy-dibenzo-antradiquinone II et la tétra-oxy-dibenzo-anthraquinone III (voir I) se comportent tout à fait normalement en donnant avec un rendement remarquable du dihydro-9.10-dibenzo-anthracène (IV).

Un mélange intime de 5 g. de tétraoxy-dibenzo-anthraquinone III finement broyée et de 75 g. de poudre de zinc, placé dans un tube à combustion, est chauffé dans un faible courant d'hydrogène vers 450-500° (four électrique). On obtient environ 3 g. d'hydrocarbure brut, qui, après cristallisation du xylène, fond à 271-272° et donne toute les réactions du dihydro-9.10-dibenzo-2.3.6.7-anthracène: solution sulfurique rouge virant rapidement au brun, transformation en dibenzo-anthracène-diyle bleu-violet de Clar par déshydrogénation (9), en dibenzo-2.3.6.7-anthraquinone-9.10 de Mills (7) par le chlorure ferrique en milieu acétique.

Le rendement en hydrocarbure recristallisé et pur est de 50 0/0 de la théorie.

Le corps de Russig traité dans des conditions analogues avec 30 p. de poudre de zinc vers 500-550° donne environ 33 0/0 de son poids d'un hydrocarbure qui, après 7 cristallisations, effectuées alternativement du benzène et du xylène, se présente sous forme de beaux feuillets blancs à fluorescence violette. $F = 310^\circ$ (non corrigé) sans décomposition en tube scellé (mélange de $NO_3K + NO_3Na$). Hartenstein indique 260° et ramollissement vers 235° sans mentionner des précautions particulières. Nous sommes d'accord avec l'indication d'Hartenstein concernant la réaction bleue de cet hydrocarbure en solution sulfurique concentrée et à chaud. Le produit d'oxydation de cet hydrocarbure, qu'Hartenstein considérait à tort comme dibenzoanthraquinone, fond bien comme l'indique cet auteur à 206-206° et donne une solution sulfurique rouge violacé. Nous

avons constaté qu'il ne se laisse pas cuver par l'hydrosulfite alcalin et ne ressemble en rien aux pentacènes-quinones connues que nous avons eu l'occasion de préparer et d'examiner (solution sulfurique de la dibenzo-2.3.6.7-anthraquinone-9.10 bleue avec fluorescence rouge, $F = 382^\circ$, solution sulfurique de la pentacène diquinone jaune, cuve caractéristique, $F = 398-400^\circ$).

Nous avons donc sur ce point pu confirmer les déductions de Mills et Mills, mais à la suite de nos propres travaux déjà énumérés et des essais comparatifs que nous venons de décrire, nous croyons être autorisés de contester la structure pentacénique linéaire attribuée par tous les auteurs précédents au corps de Russig.

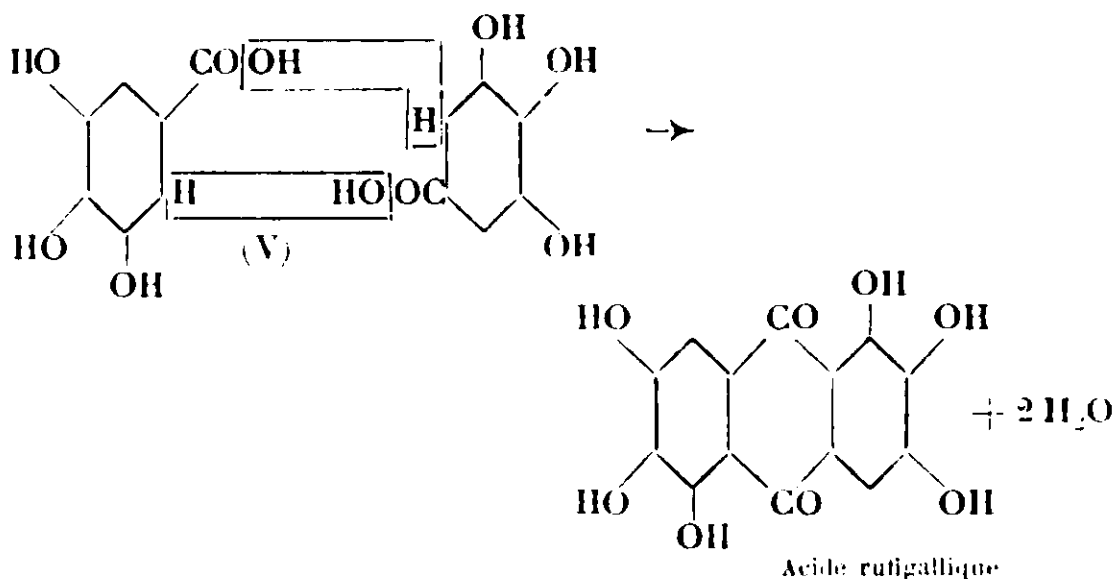
Une nouvelle discussion de la constitution de cette substance et de la réaction qui est à la base de sa synthèse s'impose de ce fait.

Résumons brièvement les arguments qui ont conduit à la formule I actuellement admise.

Russig obtient par transformation spontanée de l'acide naphtho-hydroquinone-carbonique par l'air, soit en milieu alcalin ou au sein d'un solvant organique, une substance jaune, dont la faible solubilité dans les solvants habituels, le P. F. élevé, la propriété de se laisser sublimer sans décomposition, font penser à un produit à poids moléculaire élevé et de nature quinonique.

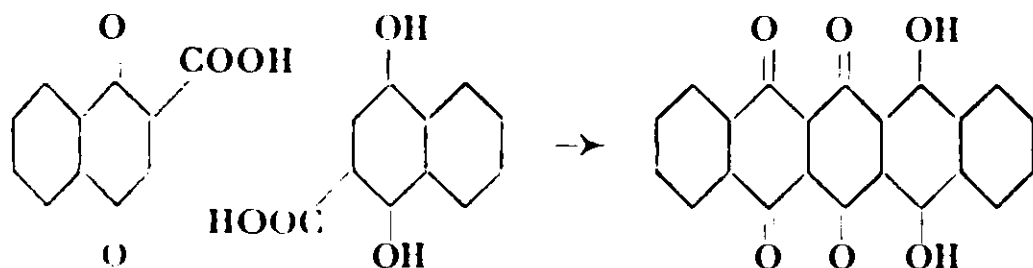
L'analyse concordait avec une substance formée par condensation de 2 mol. de l'acide initial avec élimination de 2 mol. d'eau et de 2 atomes d'hydrogène : $C_{22}H_{10}O_6$.

L'élimination de l'hydrogène mise à part, cette condensation rappelle à l'auteur les condensations dites « russiques » (10) propres à certains acides oxy-benzoïques (transformation de l'acide gallique en acide « russigallique »).



L'expérience semble confirmer cette hypothèse, car le corps de Russig se forme particulièrement bien en milieu d'acide sulfurique concentré, agent de condensation spécifique des condensations « russiques ». Le dégagement d'acide sulfureux permet de déceler la réaction d'oxydation qui correspond à l'élimination des deux atomes d'hydrogène réclamé par l'analyse.

Russig explique ce fait par l'oxydation d'une molécule d'acide naphthohydroquinone-carbonique en acide naphtoquinone-carbonique suivie de la condensation de celui-ci avec une deuxième molécule d'acide naphthohydroquinone-carbonique suivant le schéma :



La substance obtenue contient en effet 2 oxhydriles acétylables, fait qui n'a pu être confirmé par Hartenstein, c'est là la raison qui l'a amené à admettre la formation d'une triquinone.

Mais la conception initiale de Russig a été vérifiée plus tard par Hernler et Sommer (5) qui ont mis en évidence la présence de 2 oxhydriles par acétylation et par la méthode de Zerewitinoff.

La répartition de l'hydrogène dans la molécule a été discutée ensuite par Philippi et ses collaborateurs. La grande stabilité de la molécule semble exiger une structure symétrique, alors que la synthèse semble être assymétrique. Philippi essaye de résoudre cette difficulté par la formule VIII. Machek (6) remplace les deux oxhydriles par le brome et s'arrête, à la suite d'une étude spectrographique comparée des différents dérivés du pentacène connus en 1930, à la formule I.

Il constate pourtant que les dérivés ainsi substitués en méso ont des propriétés toutes particulières (6).

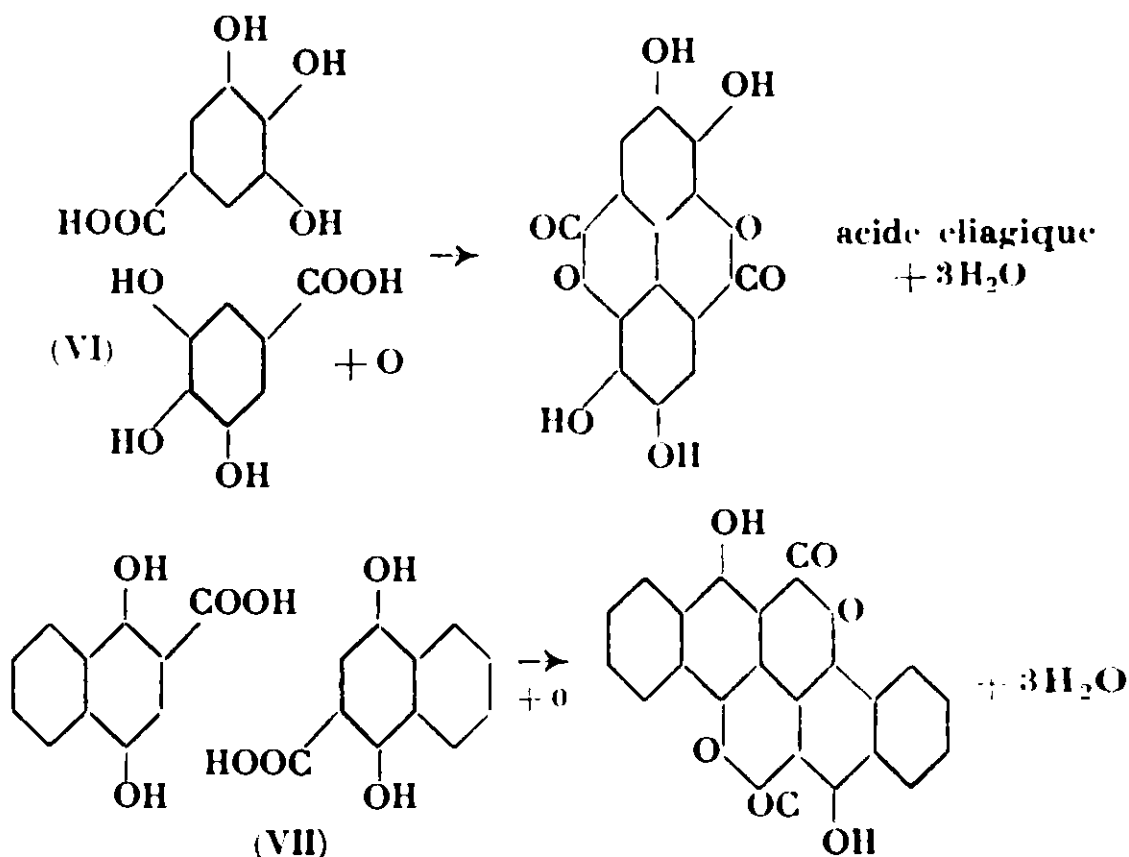
A l'encontre de ces arguments, nous constatons qu'aucune confirmation de cette formule par une synthèse indépendante n'a été réalisée jusqu'à présent, la dioxy-pentacène-diquinone que nous avons préparée nous-mêmes par deux méthodes de synthèse différentes, et qui devrait répondre à la même formule I semble avoir la constitution II par suite d'une isomérisation, ainsi que nous l'avons démontré (8). Le corps de Russig placé dans les mêmes conditions, par exemple en solution dans la chlorhydrine sulfurique à 95°, ne s'isomérisse nullement, il est simplement sulfoné. Il est tout à fait étranger aux produits qui résultent de nos synthèses autant par son aspect que par son inertie vis-à-vis des oxydants et des réducteurs énergiques (CrO_3 , $\text{HI} + \text{P}$, réduction acétylante) ou encore par sa sensibilité aux agents de sulfonation.

Le corps de Russig n'a jamais pu être transformé en un dérivé de la série pentacénique de constitution certaine.

L'hydrocarbure même qui se forme à la distillation sur poudre de zinc est étranger à la série du pentacène linéaire, son produit d'oxydation l'est également.

Le mode de formation du corps de Russig que cet auteur a observé en premier lieu, soit par l'action de l'air sur des solutions aqueuses alcalines ou dans des solvants organiques de l'acide naphthohydroquinone-carbonique, a particulièrement retenu notre attention; elle nous semble indiquer une réaction bien plus appa-

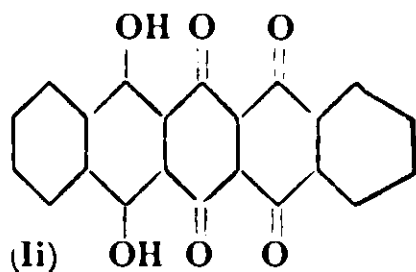
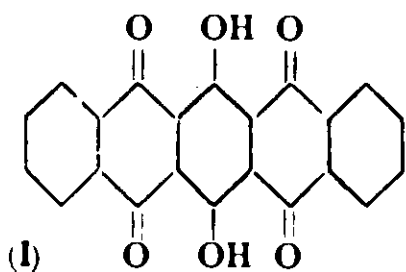
reutée à la condensation « ellagique » (VI) qu'à la condensation rufique (V) de l'acide gallique.

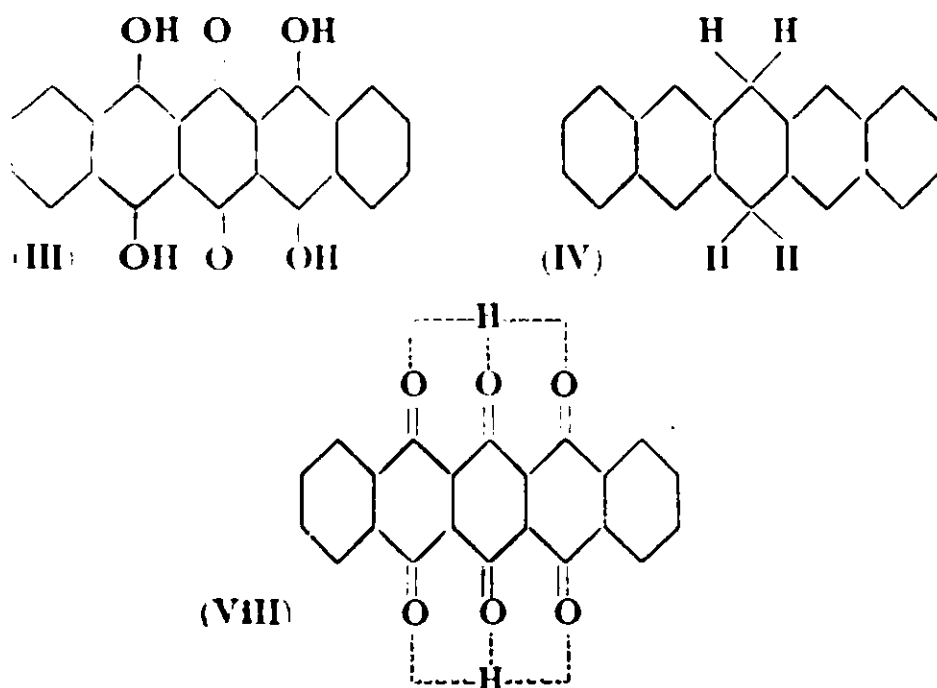


Une formule basée sur une pareille condensation de l'acide- α -naphthohydroquinone-carbonique (VII) serait en effet en accord avec un certain nombre de faits expérimentaux.

Elle expliquerait les résultats de l'analyse et le bilan de la réaction : condensation de deux molécules d'acide naphthohydroquinone-carbonique par élimination de deux molécules d'eau et de deux atomes d'hydrogène.

Le poids moléculaire et le P. F. élevés, la faible solubilité dans les solvants organiques, la couleur jaune, la stabilité de l'édifice moléculaire, la présence de deux oxhydriles acétylables et pouvant être remplacés par le brome à l'aide de Br_3P , la résistance exceptionnelle aux réducteurs et aux oxydants (l'acide ellagique résiste à l'action de l'acide iodhydrique en présence de phosphore à 200°), l'absence du caractère quinonique, la formation d'un hydrocarbure étranger à la série du pentacène linéaire et à point de fusion élevé par distillation sur poudre de zinc, la facilité avec laquelle le corps de Russig se laisse sulfo-ner, tous ces faits trouvent une explication aisée par la formule préconisée (VII).





Il est pourtant bien entendu que nous ne considérons pas ces coïncidences comme suffisantes pour la démonstration de l'exactitude de la formule VII, mais il nous semble qu'à titre d'hypothèse elle explique bien mieux que l'ancienne formule I la formation et les propriétés du corps de Russig, ainsi que les différences fondamentales entre cette substance et les nôtres ; elle mériterait de ce fait un examen approfondi.

BIBLIOGRAPHIE.

1) MARSCHALK Ch., *Bull. Soc. Chim.*, (1936), 5^e s., 3, 2155, (voir errata p. 2408); Pli cacheté n° 722 et note additive, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 1381, 1385.

(2) RUSSIG, *Journ. Prakt. Chem.*, (1900), 62, 33.

(3) HARTENSTEIN M., Thèse Jena, (1892).

(4) PHILIPPI E., *Monatsh.*, (1929), 53-54, 641.

(5) HERNLER F. et SOMMER O., *Monatsh.*, (1929), 53-54, 646.

(6) MACHEK G., *Monatsh.*, (1930), 56, 120, 125 ; 57, 201-224.

(7) MILLS W. H. et MILLS M., *Soc.*, (1914), 101, 2194.

(8) MARSCHALK Ch., Pli cacheté 722, voir (1).

(9) CLAR E. et JOHN Fr., *Ber.*, (1930), 63, 2975.

(10) LIEBERMANN et KOSTANECKI, *Ann.*, (1887), 240, 256.

Service Scientifique des Etablissements Kuhlmann,
Usine de Villers-St-Paul.)

Note additive au pli cacheté n° 730.

21.7.1937.

Il nous a été possible depuis de confirmer par l'expérience la formule I que nous avons attribuée au corps de Russig (voir également le procès-verbal de la séance du 25 juin 1937).

Rarth et Goldschmiedt (1) avaient trouvé que l'acide eliagique était scindé par fusion alcaline en hexa-oxydiphényle, transformation qui s'explique bien par la rupture des deux cycles lactoniques et l'élimination des deux groupements carboxyle sous l'action de la potasse à température élevée.

Par analogie, une substance qui aurait la constitution que nous attribuons au corps de Russig, devrait être transformée en tétraoxy-1.4.1'.4'-dinaphtyle-2.2' (II).

C'est bien ce que nous avons pu confirmer par l'expérience.

Tétraoxy-1.4.1'.4'-dinaphtyle-2.2' (II)

On introduit 1 g. de corps de Russig finement broyé dans un mélange fondu de 10 g. de potasse caustique et 1 cc. d'eau placé dans un creuset de nickel. On élève la température progressivement à 250-260° et maintient cette dernière pendant 10 à 15 minutes. Après refroidissement, on dissout le produit de la réaction dans l'eau bouillante en présence d'un peu d'hydrosulfite de sodium pour en éviter l'oxydation, puis on acidule la solution jaune par l'acide acétique (fort dégagement gazeux !).

Le précipité blanc ainsi obtenu est insoluble dans une solution de bicarbonate de sodium, ne contient donc pas de carboxyles.

Il a toutes les propriétés du tétraoxy-1.4.1'.4'-dinaphtyle-2.2' (II) : par acétylation, il est transformé en tétracétoxy-1.4.1'.4'-dinaphtyle-2.2'. et par oxydation directe en dinaphtyle-2.2'-diquinone-1.4.1'.4'. (III), les deux connus et de constitution certaine.

Dinaphtyle-2.2'-diquinone-1.4.1'.4'. (III).

a) *Par le produit de scission du corps de Russig.* — Le produit de la fusion alcaline séché est empâté dans un mortier avec de l'acide nitrique à 40° Bé. Après dilution avec deux volumes d'eau, la suspension est chauffée à l'ébullition pendant quelques minutes. Le produit jaunâtre ainsi obtenu est cristallisé de l'acide acétique glacial dans lequel il est peu soluble.

Belles aiguilles jaunes insolubles dans la lessive de soude diluée, mais donnant une solution jaune en présence d'hydrosulfite de sodium.

Au contact de l'air, cette solution alcaline s'oxyde en virant au brun-rouge comme le produit type préparé selon Witt et Dedichen (2), voir b.

Les solutions sulfuriques des deux substances comparées parallèlement se comportent de même : jaunes au premier moment, elles virent rapidement à l'olive, puis au vert-olive ; au bain-marie, elles tournent au brun-rouge conformément aux indications de la littérature (3).

b) Nous croyons utile de signaler une simplification pour la préparation de cette diquinone suivant la méthode de Witt et Dedichen (2) :

Au lieu de soumettre à l'oxydation par le chlorure ferrique le sel

potassique du phényl-azo-4-oxy-1-naphtalène, nous avons préparé le sel sodique qui cristallise bien plus facilement lors de l'empâtage du chlorhydrate de ce colorant avec la lessive de soude ordinaire, et peut être essoré sur toile à filtrer.

Il est ensuite inutile de purifier le colorant binaphtylique résultant de cette oxydation par la méthode assez compliquée de Witt et Dedichen. Il suffit de laver le produit d'oxydation brut sur filtre à l'eau chaude d'abord, puis à la soude diluée, puis encore à l'eau jusqu'à ce que le filtrat ne soit plus coloré en orangé, mais très faiblement en rouge violacé.

On termine le lavage par de l'eau légèrement acidulée par l'acide acétique.

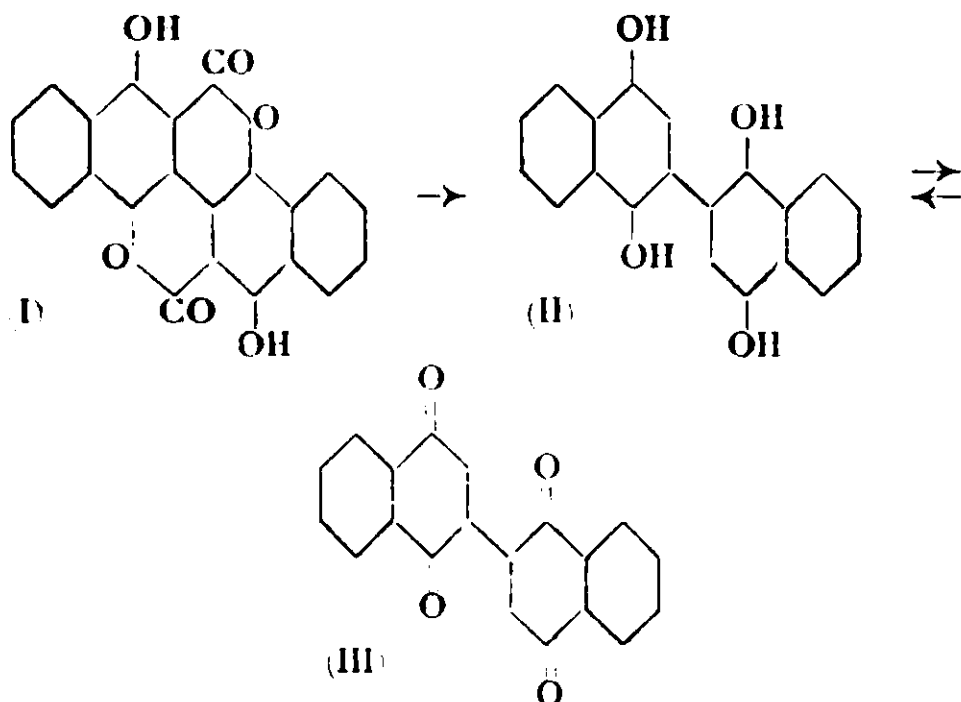
Le colorant ainsi purifié peut servir tel quel à la scission par le chlorure stanneux.

Nous avons oxydé la solution aqueuse filtrée du chlorhydrate d'amine obtenu, par un excès de bichromate de sodium en présence d'acide sulfurique vers 95-100°.

La diquinone brute est cristallisée de l'acide acétique glacial. Belles aiguilles jaunes.

Tétracétoxy-1.4.1'.4'-dinaphtyle-2.2'.

a) *Par réduction acétylante de la dinaphtyle-2.2'-diquinone-1.4.1'.4'.* (III). — Cette substance, qui avait déjà été obtenue par Meldola et Hughes (3), puis par Liebermann et Schlossberg (4) par acétylation du tétraoxy-dinaphtyle correspondant, peut être préparée plus simplement par réduction acétylante de la diquinone (II):



Un mélange de 0,1 g. de III cristallisée, 0,8 g. d'acétate de sodium anhydre, 20 cc. d'anhydride acétique et de 0,4 g. de poudre de zinc est chauffé à reflux jusqu'à décoloration complète de la solution, soit environ 10 minutes.

On ajoute 10 cc. d'acide acétique glacial, filtre bouillant et dilué par beaucoup d'eau.

Le précipité blanc isolé est cristallisé de l'acide acétique aqueux. F. 228-230°, solution sulfurique violet-rouge.

b) *Par le produit de scission du corps de Russig.* — Un mélange de 0,4 g. de produit de scission brut obtenu par fusion alcaline, 0,8 g. d'acétate de sodium anhydre et 20 cc. d'anhydrique acétique, est chauffé à reflux pendant 1 h. Après décomposition de l'anhydride acétique par l'eau, on isole le produit d'acétylation. Il cristallise de l'acide acétique aqueux en belles petites aiguilles blanches qui fondent à 228-230° et ne donnent pas de dépression en mélange avec le produit authentique préparé selon a).

Les deux substances donnent la même réaction sulfurique violet-rouge.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) L. BARTH, G. GOLDSCHMIEDT, *Ber.*, 1879, 12, 1244.
- (2) O. WITT, J. DEDICHEN, *Ber.*, 1897, 30, 2657.
- (3) R. MELDOLA, HUGHES, *J. Chem. Soc.*, 1890, 57, 632, 808. — R. MELDOLA, *Ber.*, t. 32, p. 868.
- (4) C. LIEBERMANN, S. SCHLOSSBERG, *Ber.*, 1899, 32, 546.

(Service Scientifique des Etablissements Kuhlmann,
Usine de Villers-St-Paul).

N° 18. — Hydrogénation du 9.10.11-triphénylnaphtacène ; obtention du dihydrotriphénylnaphtacène, $C_{36}H_{26}$; par Marius BADOCHÉ.

(28.10.1937.)

La réaction du triphénylnaphtacène en solution sur l'acide iodhydrique gazeux est plus simple que celle du tétraphénylnaphtacène (ancien rubrène) ; une seule substance prend naissance avec un rendement de 70 0/0, correspondant à un dérivé dihydrogéné incolore, F. = 208-209°, qui est vraisemblablement le 11.12-dihydro-9.10.11-triphénylnaphtacène. L'hydrogénation effectuée par d'autres moyens conduit également à une seule et même substance.

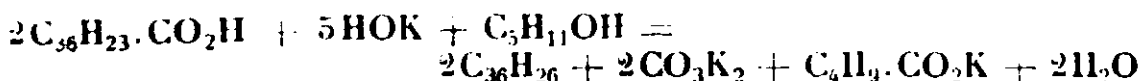
L'acide iodhydrique gazeux réagissant sur une solution de tétraphénylnaphtacène (ancien rubrène) n'est pas une réaction simple ainsi que l'ont montré les travaux de Ch. Moureu, de Ch. Dufrasse et de leurs collaborateurs (1). A côté de dérivés hydrogénés diastéréoisomères, il se forme toujours un isomère incolore du tétraphénylnaphtacène, le pseudo-rubrène, et même, lorsque l'opération est conduite dans des solvants appropriés c'est presque uniquement ce dernier qui prend naissance.

Il était intéressant de vérifier si l'acide iodhydrique jouait également ce double rôle, isomérisant et hydrogénant vis-à-vis d'un

des homologues du naphtacène, le 9.10.11-triphénylnaphtacène, dans le cas présent. Ce dernier, lorsqu'il est en solution, est attaqué instantanément à la température ordinaire par l'acide iodhydrique sec, avec libération d'iode correspondant approximativement à la fixation d'une molécule d'hydrogène sur une molécule de triphénylnaphtacène. De la réaction, on isole un seul dérivé, le dihydrotriphénylnaphtacène, avec un rendement de 70 0/0. Ce rendement élevé en un produit unique, montre que l'action de l'acide iodhydrique s'effectue d'une façon plus simple que dans le cas du tétraphénylnaphtacène.

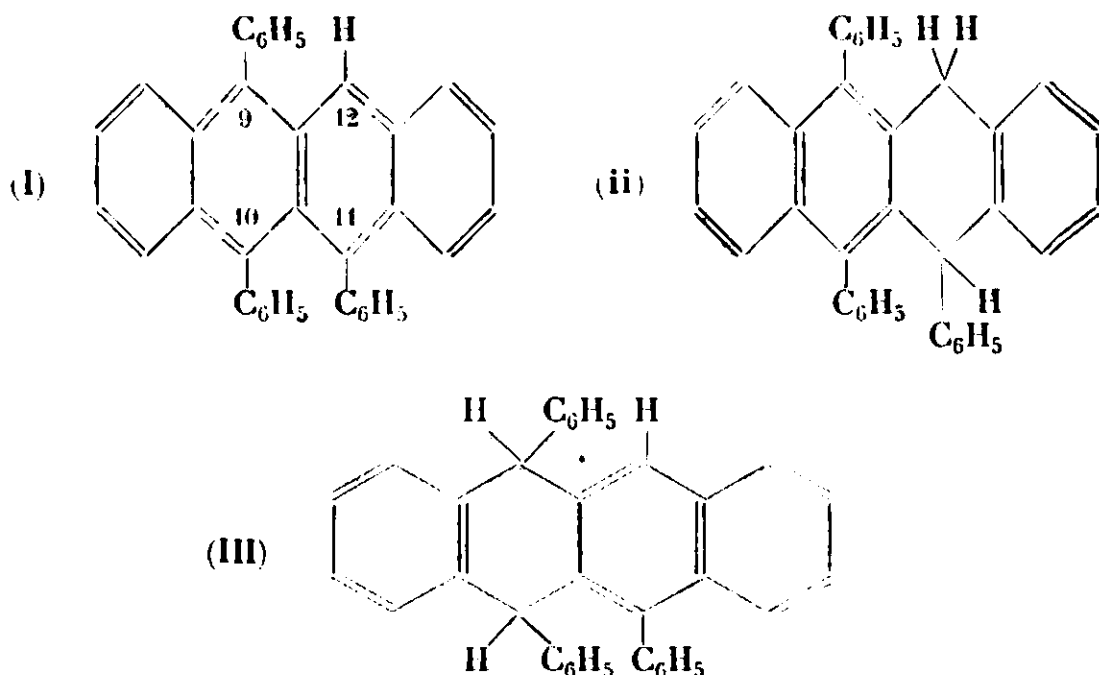
L'hydrogénation du triphénylnaphtacène effectuée par d'autres moyens conduit également au même et unique dérivé dihydrogéné; c'est ainsi que nous l'avons réalisée : par le sodium métallique en suspension dans l'éther anhydre, par le sodium et l'alcool amylique bouillant et par la solution concentrée de potasse alcoolique. Par contre le fer réduit ou le zinc pulvérulent et l'acide acétique ne produisent aucune transformation.

Parmi ces divers agents d'hydrogénation, la potasse alcoolique, comme réactif hydrogénant, a retenu notre attention, non pas par son caractère de nouveauté, puisqu'il a été signalé il y a près de cent ans par J. Dumas et J. Stasse (2) et que récemment Ch. Dufraisse et R. Horclois (3) l'ont utilisé dans l'hydrogénation d'hydrocarbures naphtacéniques, mais parce que ce réactif nous a permis d'élucider la nature d'une substance décrite précédemment. Au cours de recherches, publiées aux Comptes Rendus du 68^e Congrès des Sociétés Savantes (4), sur l'un des dérivés de transformation photochimique du 9.10.11-triphénylnaphtacène-12-carboxylate de sodium (nomenclature corrigée), nous avons été amené à faire réagir ce dérivé sur une solution alcoolique de potasse. En fin de réaction on isolait toujours, à côté du 9.10.11-triphénylnaphtacène, un dérivé incolore fondant vers 210° et dont la proportion variait suivant la concentration en potasse, la température et la durée de chauffage. Après avoir été en possession du dihydrotriphénylnaphtacène, nous avons songé à comparer son point de fusion, 208-209°, à celui de la substance fondant vers 210° et considérée jusqu'alors comme inconnue; les points de fusion étaient à peu près identiques et l'épreuve du mélange a montré que le point de fusion ne subissait aucune dépression, ou en conclut que les substances sont identiques. Puisque le dérivé de transformation photochimique de l'acide naphtacénique était réduit par la potasse en dihydrotriphénylnaphtacène, nous avons recherché alors si l'acide lui-même, $C_{36}H_{23}.CO_2H$, ne se prêtait pas à la même réduction. L'expérience a confirmé ce point de vue, la réduction s'effectuant d'après l'équation suivante :



Constitution. — L'addition de la molécule d'hydrogène à celle du triphénylnaphtacène a lieu selon toute vraisemblance sur deux des atomes de carbone en position méso : soit en position 9.10 (III),

soit en 11.12 (II). Les motifs de ce choix ont été exposés par Ch. Dufraisse (5), au cours d'une étude antérieure sur le tétraphénylnaphtacène, et nous les admettons également valables pour le triphénylnaphtacène (I). Néanmoins il reste à fixer, dans le cas présent, la position prise par la molécule d'hydrogène puisque



les quatre atomes de carbone méso ne sont pas identiquement substitués et qu'un de ceux-ci, le carbone 12, est déjà lié à un atome d'hydrogène.

Le fait que ni la substance initiale (I) ni son dihydrure ne fournissent d'isomères, dans les conditions décrites, nous amène à penser que le dérivé dihydrogéné qui a pris naissance ne correspond pas à la constitution III. En effet si l'addition d'hydrogène à la molécule (I) se faisait sur les deux carbones 9.10, reliés chacun à un groupement phényle, il est vraisemblable que la réaction s'orienterait d'une façon identique à celle du tétraphénylnaphtacène et par suite donnerait naissance à deux diastérisomères. D'autre part, si l'action de l'acide iodhydrique se portait de préférence sur la paire de carbone 9.10, on devrait observer, au moins partiellement l'isomérisation du triphénylnaphtacène en la forme pseudo, si facile à obtenir dans le cas du tétraphénylnaphtacène. Signalons tout de suite que non seulement l'acide iodhydrique, mais aussi l'acide sulfurique réagissant à froid sur le triphénylnaphtacène ne le transforme pas en la forme pseudo. Cet hydrocarbure est particulièrement stable à l'action de l'acide sulfurique, il faut un contact prolongé à froid pour arriver à l'attaquer, avec transformation en matière résineuse brunâtre; à chaud il paraît y avoir sulfonation, avec obtention de produit soluble dans les alcalis possédant une belle coloration bleue violette.

Puisqu'ainsi ni l'une ni l'autre de ces isomérisations n'a été observée, malgré la diversité des procédés employés, il est probable que l'action du réactif sur le triphénylnaphtacène doit porter

sur la paire de carbone la moins apte à fournir ces genres d'isoméries, c'est-à-dire sur les atomes de carbone en 11.12, et alors le dérivé d'hydrogénation que nous avons isolé correspondrait au schéma II, et serait un dihydro-11.12-triphénylnaphtacène.

DESCRIPTION DES EXPÉRIENCES.

Hydrogénation par l'acide iodhydrique gazeux.

Dans une solution benzénique contenant 0,5 g. de triphénylnaphtacène (correspondant à 0,42 g. de substance exempte de solvant de cristallisation) et 50 cm³ de solvant, on fait passer un rapide courant d'acide iodhydrique gazeux et sec. La coloration de la solution passe immédiatement au brun par libération d'iode, et la réaction est terminée en quelques minutes. La fin de la réaction est facile à saisir, il suffit de prélever quelques gouttes de solution et d'observer après élimination de l'iode libre, la disparition de la couleur et de la fluorescence du triphénylnaphtacène, lesquelles sont visibles aux grandes dilutions. L'excès d'acide est neutralisé par le bicarbonate de soude et l'iode libre est titré au thiosulfate de sodium. La proportion d'iode trouvé à l'analyse est nettement supérieure, près de 20 0/0, à celle calculée pour la fixation d'une molécule d'hydrogène. L'expérience répétée à plusieurs reprises fournit chaque fois une proportion d'iode libre plus grande que celle prévue.

Si au lieu d'effectuer la réaction dans le benzène, on la fait dans l'éther, la vitesse d'hydrogénation est réduite au tiers environ, et la proportion de produits résineux est plus importante. C'est le phénomène inverse qui s'était produit avec le tétraphénylnaphtacène, puisque celui-ci, d'après les auteurs, n'a pu être hydrogéné qu'en solution étherée.

La solution benzénique, après distillation du solvant, laisse déposer une substance jaune pâle, d'aspect résineux qui, par addition d'éther, cristallise à l'état de petits prismes rectangulaires incolores. Ceux-ci, après recristallisations dans l'éther, fondent à 208-209° (fus. inst.). Rendement 70 0/0.

Les solutions mères de cristallisation laissent déposer par évaporation lente, à côté de matière résineuse, des cristaux identiques aux précédents. En aucun cas on a réussi à isoler des formes cristallines différentes. Le mode d'action de l'acide iodhydrique sur le triphénylnaphtacène se présente donc comme une simple réaction d'hydrogénation sans réaction accessoire importante, isomérisante par exemple.

Analyse.	C ₂₆ H ₂₆	Calc.	C 94,28	H 5,72
		Tr.	94,08 ; 94,33	6,00 ; 6,09

Propriétés. — Le dihydrotriphénylnaphtacène est stable à la lumière solaire, sa solution benzénique soumise à une vive irradiation solaire pendant une dizaine d'heures ne subit aucune

modification apparente. Le solvant évaporé, on retrouve le produit primitif sans modification de la forme cristalline, ni du point de fusion.

Le dihydrotriphénylnaphtacène se laisse facilement déshydrogérer avec retour à l'hydrocarbure coloré initial. Il suffit de le chauffer même seul au-dessus de son point de fusion pour observer l'apparition d'une coloration brune, le phénomène est plus net en présence de litharge. A 250° on obtient déjà une déshydrogénation notable, mais elle ne devient complète qu'à une température plus élevée. Le mieux consiste à faire un mélange intime du dérivé dihydrogéné et de la litharge avec un gros excès de cette dernière puis à chauffer directement au-dessus de la flamme d'un bec Bunsen jusqu'à sublimation de l'hydrocarbure, facile à reconnaître par sa coloration orangée brune. Après extraction et recristallisation dans l'éther, le triphénylnaphtacène obtenu fond à $236-237^{\circ}$ (fus. inst.).

Bien que la molécule du dihydrotriphénylnaphtacène soit encore fortement non saturée, la substance résiste à l'action hydrogénante de l'acide iodhydrique dans les conditions précédentes, même si l'on prolonge la durée de contact au delà de plusieurs jours. De même l'hydrocarbure $C_{36}H_{26}$ ne réagit plus avec le sodium en présence d'éther anhydre, nous avons laissé pendant cinq mois les réactifs en contact sans observer aucun changement de la solution ni du point de fusion de l'hydrocarbure mis en réaction.

Hydrogénation par le sodium métallique en suspension dans l'éther anhydre. — 0,15 g. de triphénylnaphtacène, 0,20 g. de sodium en grains et 15 cm³ d'éther anhydre sont enfermés dans un tube scellé et laissés à agir pendant 10 jours à la température du laboratoire. La coloration de la solution initialement orangée, devient rapidement vert foncé, puis tourne au bleu violet. Après traitement à l'eau, suivant les précautions décrites antérieurement (6), on arrive à des cristaux de même apparence que ceux obtenus par hydrogénation à l'acide iodhydrique et fondant, après purification dans l'éther, à $208-209^{\circ}$ (fus. inst.). L'épreuve du point de fusion du mélange des cristaux obtenus par les deux voies différentes a permis de les identifier comme espèce unique. Rendement 70 0/0.

Hydrogénation par la potasse alcoolique. — Le triphénylnaphtacène ne se laisse hydrogéner par la solution alcoolique de potasse, avec un rendement convenable, qu'à l'aide de solutions à forte teneur en potasse et à température élevée : 0,4 g. de triphénylnaphtacène, 3 g. de potasse caustique et 6 cm³ d'alcool amylique sont enfermés dans un tube scellé, lequel est chauffé au bain d'huile à 180° pendant 6 heures. Après refroidissement et extraction du produit de la réaction, on retire des cristaux incolores fondant après cristallisation dans l'éther à 208° (fus. inst.). Le mélange avec le dihydronaphtacène fond à la même température. Le rendement est de l'ordre de 50 0/0, le résidu représente en partie l'hydrocarbure initial non attaqué et en partie de la résine.

*Action de la potasse alcoolique sur l'acide
triphényl-10.11.12-carboxy-9-naphtacène, $C_{36}H_{23}.CO_2H$.*

Obtention du dihydrotriphénylnaphtacène. — La réduction de l'acide $C_{36}H_{23}.CO_2H$ par la potasse alcoolique avec formation de l'hydrocarbure hydrogéné, $C_{36}H_{26}$, se produit dans des conditions analogues à celles du triphénylnaphtacène. On peut même réduire la durée de chauffage à 4 heures sans nuire au rendement de la réaction qui reste aux environs de 50 0/0.

Si on diminue la proportion de potasse et si l'on abaisse la température de chauffage, on obtient surtout du triphénylnaphtacène. C'est ainsi qu'un tube scellé contenant 0,15 g. de $C_{36}H_{23}.CO_2Na$, 1,5 g. de potasse et 6 cm³ d'alcool amylique est chauffé 11 heures à 150-160°; le produit de la réaction renferme 35 0/0 d'hydrocarbure coloré, rendement calculé d'après le dosage spectrophotométrique dans les conditions indiquées antérieurement (7). Le triphénylnaphtacène isolé et purifié fond à 236-237° (fus. inst.). A côté de ce dernier on isole toujours du dérivé incolore dihydrogéné, en quantité plus ou moins importante suivant les conditions opératoires. C'est-à-dire que la réaction évolue vers le dérivé dihydrogéné quand on élève à la fois la température et le taux de potasse.

Le produit de transformation photochimique de l'acide naphtacénique, de même composition centésimale que ce dernier, $C_{37}H_{24}O_2$, mais à réaction neutre et de couleur jaune pâle (4), réagit avec la potasse alcoolique d'une manière identique à l'acide lui-même en donnant un mélange de triphénylnaphtacène et de son dihydrure.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et G. BERCHET, *C. R.*, 1927, 185, 1085. — Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et L. ENDERLIN, *C. R.*, 1929, 188, 673. — Ch. DUFRAISSE, B. MASUMOTO et R. BURET, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1932, 49, 74.
(2) J. DEMAS et J. STASS, *Ann. der. Chem. und Pharm.*, 1840, 35, 129.
(3) Ch. DUFRAISSE et R. HORCLOIS, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 1891.
(4) M. BADOCHÉ, 68^e Congrès des Sociétés Savantes, 1935, p. 197.
(5) Ch. DUFRAISSE, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 1861.
(6) M. BADOCHÉ, *Ann. de Chimie* (10), 1933, 20, 200.
(7) M. BADOCHÉ, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 2044.

(Collège de France. Laboratoire de Chimie Organique.)

N° 19. — Sur la décomposition thermique du perchlorate d'ammonium. I. Influence de la température sur la nature des produits qui se forment lors de l'oxydation de l'ammoniac; par Maurice DODÉ.

(30.10 1937.)

La décomposition du perchlorate d'ammonium se produit de deux façons bien différentes, suivant la température à laquelle on opère. Si cette température n'est pas trop élevée, l'azote se dégage presque exclusivement à l'état de protoxyde N_2O , gaz que Berthelot a confondu avec de l'azote. Au-dessus de 400° au contraire, la majeure partie de l'azote s'oxyde en nitrosyle. On passe de l'un de ces modes de décomposition à l'autre de façon continue, mais assez brusque, au voisinage de 380° . C'est également à partir de cette température que la réaction tend à devenir explosive. Le chlore se dégage toujours à l'état libre, tandis que l'hydrogène donne de l'eau.

Lors de la décomposition lente, on recueille en outre un sublimé blanc que Groth a pris pour du chlorure d'ammonium, mais qui est en réalité constitué par du perchlorate absolument exempt de chlorure. Dans ces conditions, il se forme également un peu d'oxydes du chlore.

L'allure générale de la décomposition du perchlorate d'ammonium est analogue à celle de l'azotate et du chlorate, et il est vraisemblable qu'il doit en être de même pour tous les sels oxygénés de l'ammonium. L'analogie paraît même se poursuivre davantage et la nature des produits formés par oxydation de l'ammoniac doit, en gros, être indépendante de l'agent d'oxydation utilisé et être au contraire essentiellement fonction de la température à laquelle on l'effectue : nitrosyle vers 400 à 500° , protoxyde en dessous de 300° et enfin nitrate d'ammonium lorsque la température est inférieure au point de décomposition de celui-ci.

Depuis 1880, peu de recherches ont été effectuées sur la décomposition des sels oxygénés de l'ammonium, et nos connaissances sur ce sujet sont encore très incomplètes. En effet, les savants qui à cette époque se sont occupés de cette question se sont heurtés à de nombreuses difficultés d'ordre technique et, le plus souvent, ce n'est qu'à l'occasion d'autres recherches qu'ils indiquent de façon qualitative la nature des produits formés.

De plus, en raison des dangers d'explosion, l'étude de la décomposition d'un sel oxygéné de l'ammonium ne peut être effectuée qu'en opérant sur de très petites quantités de matière, et comme d'autre part les produits qui prennent naissance sont en général nombreux et difficilement séparables les uns des autres par des méthodes purement chimiques, on comprend en outre que malgré l'habileté de ces vieux chercheurs, leurs conclusions puissent parfois être inexactes.

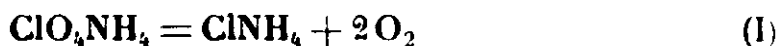
Le fait de pouvoir travailler commodément dans le vide nous permet aujourd'hui de recueillir aisément la totalité des produits fournis par la décomposition. L'emploi successif d'air liquide et de neige carbonique rend en outre possible la séparation physique

de quelques-uns d'entre eux. Aussi m'a-t-il semblé intéressant de reprendre l'étude de la décomposition de quelques-uns de ces composés.

De tous les sels oxygénés de l'ammonium, le perchlorate est à la fois celui dont la manipulation est la moins dangereuse et celui dont le nombre des possibilités de décomposition est le plus grand. Grâce à sa forte teneur en oxygène, l'azote qu'il contient peut en effet se dégager sous n'importe lequel de ses états d'oxydation. Pour ces raisons, cette première étude se rapporte principalement à l'examen des produits de décomposition du perchlorate d'ammonium (1).

Nous verrons d'ailleurs que la comparaison des résultats obtenus avec ce que l'on sait de la décomposition de l'azotate d'ammonium donne à penser que la décomposition terminique de tous les sels oxygénés de l'ammonium présente le même caractère général.

Décomposition du perchlorate d'ammonium. — Le perchlorate d'ammonium paraît parfaitement stable à 110° et on peut le maintenir plusieurs jours à cette température sans observer la moindre variation de poids. Aux environs de 130°, il commence à se sublimer tout en subissant une légère décomposition et les pertes de poids que l'on observe à partir de ce moment représentent la somme de ces deux phénomènes. Lorsque l'on opère sur 0,2 à 0,3 g. de sel disposé en couche mince, la proportion 0/0 de perchlorate qui disparaît en une heure par chauffage dans le vide est donnée, en fonction de la température, par la courbe 1 de la figure I. Vers 230°, cette courbe présente une anomalie, dont il faut probablement rechercher l'origine dans la transformation cristalline que subit le perchlorate d'ammonium vers 240° (2). La sublimation du perchlorate d'ammonium, qui est vraisemblablement due à une dissociation de ce sel suivie d'une recombinaison dans les parties froides, avait conduit Groth (3) à admettre que le perchlorate d'ammonium subissait une décomposition comparable à celle des perchlorates alcalins :



mais en réalité la matière sublimée ne contient pas trace de chlorure.

Au fur et à mesure que la température s'élève, la décomposition (courbe 2) prédomine de plus en plus la sublimation (courbe 3) et vers 400°, cette dernière a complètement disparu. Le rapport entre les masses de perchlorate sublimé et décomposé dépend d'ailleurs des conditions opératoires, et notamment de la distance qui sépare la partie chauffée de la zone froide où le sel se dépose. Les courbes de la figure I ne donnent en conséquence qu'une idée générale sur l'importance relative de ces phénomènes.

Comme le montre la courbe 2, la vitesse de la décomposition reste faible jusque vers 300°. Mais à partir de cette température,

(1) DODÉ, *C. R.*, 1935, 200, 63.

(2) VORLANDER et KAASCHT, *Ber.* (2), 1923, 56, 1161.

(3) GROTH, *Ann.*, 1868, 133, 213.

cette vitesse augmente rapidement, et la réaction acquiert bientôt une allure explosive. Tant que l'on opère sur moins de 0.3 g. de sel, celui-ci ne déflagre jamais avant 380 à 390°, mais il est fort

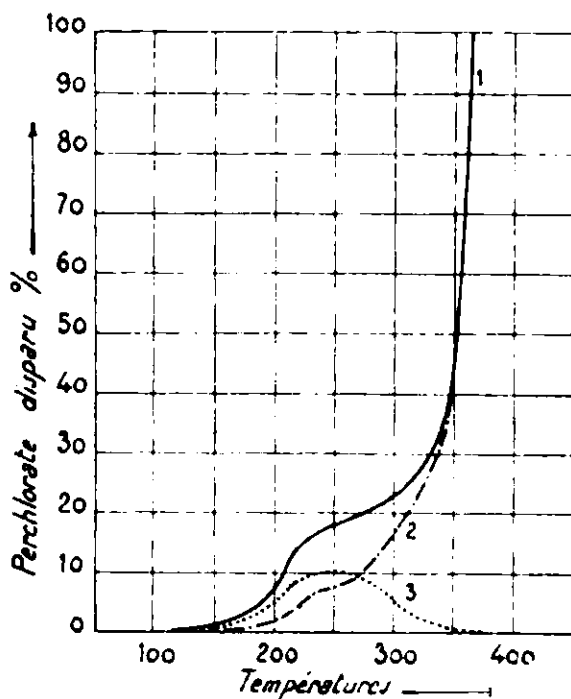


Fig. 1.

Chauffage du perchlorate dans le vide.

Courbe 1 ———— perte 0/0 totale en 1 heure
 Courbe 2 —.—.—. perte par décomposition
 Courbe 3 perte par sublimation.

probable qu'avec des masses de perchlorate plus importantes on observerait des explosions bien en dessous de 380°, car la grande quantité de chaleur libérée lors de la décomposition ne pourrait plus se dissiper et provoquerait des élévations locales de la température.

D'après Berthelot (4), la décomposition du perchlorate d'ammonium donnerait naissance à de l'eau, à du chlore, à de l'oxygène et à de l'azote, suivant la réaction :



et, effectivement, quelle que soit la température à laquelle on opère, il se forme toujours du chlore, de l'oxygène et de l'eau. Mais l'état sous lequel l'azote se dégage dépend au contraire essentiellement de cette température. Les courbes de la figure II indiquent l'ordre de grandeur des proportions relatives des différents composés azotés formés, en fonction de la température de décomposition du sel.

Tant que l'on ne dépasse pas 300°, la majeure partie de l'azote se dégage à l'état de protoxyde N_2O et l'équation suivante rend alors compte de la majeure partie du phénomène :

(4) BERTHELOT, *Ann. de Chim.* (5), 1882, 27, 218.



Il se forme cependant toujours de petites quantités d'azote, en proportions d'ailleurs variables d'un essai à l'autre, mais jamais supérieures à 10 0/0 de l'azote total. Comme le montre la figure II,

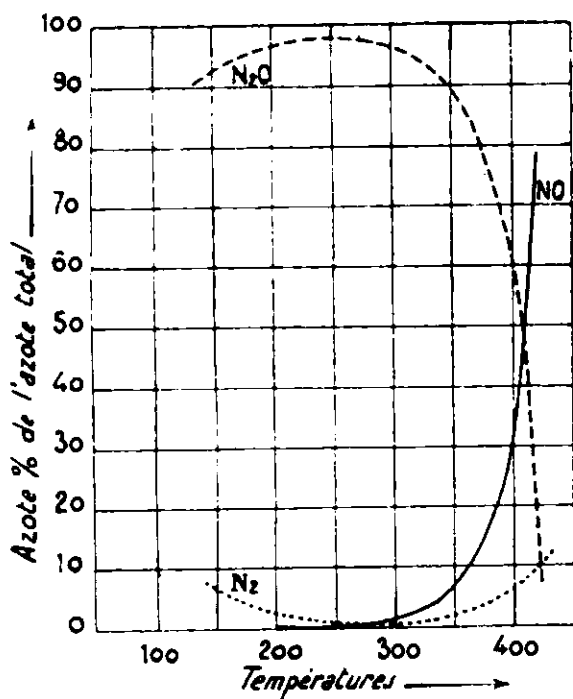


Fig. 2.

Etat sous lequel l'azote se dégage.

Azote 0/0 à l'état de $\begin{cases} \text{NO} & \text{———} \\ \text{N}_2\text{O} & \text{———} \\ \text{N}_2 & \text{.....} \end{cases}$

il semble bien que ce soit entre 200 et 300° que la proportion d'azote formé est la plus faible ; jusqu'à 300°, il ne se forme jamais que des traces de composés nitreux.

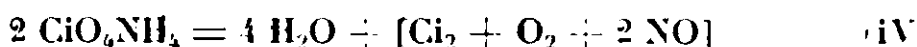
Indépendamment des corps déjà nommés, les produits de décomposition du perchlorate d'ammonium contiennent en outre un peu d'oxydes du chlore, tout au moins tant que la température à laquelle on opère est inférieure à 380°. Leur proportion, qui ne correspond jamais à plus de 8 à 10 0/0 du chlore total, dépend beaucoup de la longueur de la zone chauffée. La sublimation apparente d'une partie du perchlorate d'ammonium étant un indice de l'existence d'acide perchlorique dans les produits immédiats de la décomposition, il est vraisemblable qu'il s'agit soit de cet acide lui-même, soit de son principal produit de décomposition, le bioxyde de chlore ClO_2 .

La proportion des composés nitreux commence à augmenter à partir de 300°, mais jusqu'au voisinage de 380°, la réaction (III) reste cependant toujours prépondérante.

A partir de cette dernière température, l'allure de la décomposition change au contraire très rapidement ; la proportion de peroxyde d'azote formé diminue très vite, tandis que celle de l'azote

nitreux devient brusquement prépondérante (5). Dans ce cas encore, l'azote n'apparaît que comme produit secondaire.

L'étude n'a pu être effectuée que jusqu'à 420°, température au delà de laquelle le sel déflagre à coup sûr, avec pulvérisation de l'appareil; la réaction s'accompagne alors d'une belle lumière orangé-rouge. Il est néanmoins possible, par extrapolation des résultats obtenus au voisinage de cette température, de conclure que la décomposition explosive du perchlorate d'ammonium s'effectue suivant l'équation principale :

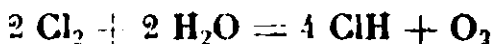


la partie entre crochets représentant la composition globale du système complexe, chlore, oxygène, nitrosyle et de leurs produits d'addition.

Il est même assez vraisemblable que ce mode de décomposition soit déjà prépondérant à 400°. En effet, il eût été tout à fait imprudent d'opérer sur plus de 0,1 à 0,2 g. de perchlorate, conditions pour lesquelles la durée de l'échauffement est loin d'être négligeable; une partie du protoxyde d'azote caractérisé au-dessus de 400° provient en conséquence d'un début de décomposition au-dessous de cette température.

La quantité de chaleur libérée par la décomposition du perchlorate d'ammonium étant très élevée (environ 35 calories), il faut d'ailleurs remarquer que la décomposition explosive d'une quantité un peu importante de ce sel portera les gaz à une température bien supérieure à 400°. On doit par suite s'attendre à ce que dans ces conditions il se forme également de l'acide chlorhydrique.

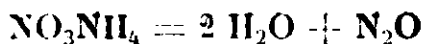
La réaction :



sort en effet de sa zone de frottement chimique vers 450° et la formation d'acide chlorhydrique est en outre favorisée par l'élévation de la température. De même, il est vraisemblable que la proportion d'azote serait plus importante.

En résumé, on voit que les produits formés lors de la décomposition du perchlorate d'ammonium dépendent essentiellement de la température à laquelle s'effectue la décomposition. Tant que celle-ci reste inférieure à 350-380°, la majeure partie de l'azote se dégage à l'état de protoxyde; quand elle dépasse au contraire 380-400°, il se forme surtout du nitrosyle qui, naturellement, s'unit au chlore et à l'oxygène présents.

Remarques générales. — L'aspect général du phénomène que nous venons d'étudier est donc tout à fait analogue à celui que présente la décomposition de l'azotate d'ammonium. On sait en effet qu'au voisinage de son point de fusion ce sel se décompose en donnant du protoxyde d'azote sensiblement pur :



(5) La formation de vapeurs nitreuses, lors de la décomposition du perchlorate d'ammonium, a déjà été signalée incidemment par E. Kahane (Actualités scient. indust. Hermann, n° 167, p. 20).

alors que si la température s'élève, du nitrosyle se forme également. Peut-être l'analogie qui existe entre les processus de décomposition de ces deux sels est-elle due tout simplement à ce que la décomposition du perchlorate d'ammonium fournit intermédiairement de l'azotate d'ammonium. La décomposition très lente du permanganate d'ammonium, à la température ordinaire (6), de même que celle du chlorate (7), laisse en effet un résidu d'azotate d'ammonium. Cette formation intermédiaire d'azotate d'ammonium permettrait d'ailleurs d'expliquer pourquoi la décomposition du perchlorate d'ammonium fournit plus d'azote vers 150° que vers 300°. L'étude a en effet été effectuée en extrayant les gaz à la trompe à mercure au fur et à mesure de leur formation, si bien que la pression sous laquelle on opérait était d'autant plus faible que la décomposition était plus lente. Or, M. S. Shah et T. M. Oza (8) ont montré récemment que la décomposition de l'azotate d'ammonium fournit d'autant plus d'azote que la pression sous laquelle on l'effectue est plus basse.

Les remarques précédentes conduisent à penser qu'il est fort probable que la décomposition de tous les sels ammoniacaux des acides suffisamment oxygénés présente le même caractère général : formation de protoxyde d'azote à basse température et de vapeurs nitreuses à température élevée. Naturellement, la température à laquelle il suffira de porter le sel pour observer la formation de vapeurs nitreuses dépendra de la stabilité du sel considéré ; en particulier, cette température doit être nettement moins élevée dans le cas du chlorate que dans celui du perchlorate. C'est bien ce que j'ai vérifié : le chlorate d'ammonium se décompose avec formation de vapeurs nitreuses dès que l'on dépasse la température de 180° (a).

Inversement, la décomposition lente des iodates et periodates d'ammonium devrait presque exclusivement fournir du protoxyde d'azote, alors que d'après Rammelsberg et Groth (9) c'est de l'azote qui prendrait naissance. Mais l'azote et son protoxyde se retrouvant tous deux en fin d'analyse peuvent être très facilement confondus, et il est probable que ces deux savants ont commis la même erreur que Berthelot. C'est un point que je me propose de vérifier.

On peut enfin remarquer que les sels d'ammonium étant facilement dissociables, toutes les réactions d'oxydations que nous venons d'examiner doivent vraisemblablement intéresser l'ammoniac NH_3 lui-même ; on doit dès lors s'attendre à ce que l'oxydation de l'ammoniac à une température donnée fournisse toujours les mêmes combinaisons oxygénées de l'azote, quel que soit le corps oxydant utilisé.

(6) CRISTENSEN, *Z. anorg. Chem.*, 1900, **24**, 203.

(7) FAIRBROTHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1912, **44**, 2419.

(8) M. S. SHAH et T. M. OZA, *J. Chem. Soc.*, 1932, p. 725.

(a) La réaction est alors instantanément explosive et ne doit être effectuée qu'avec beaucoup de précautions. Elle s'accompagne de lumière, et la température réellement atteinte est évidemment bien supérieure à 180°.

(9) RAMMELSBERG et GROTH, *Ann.*, 1868, **134**, 378.

Et effectivement, il semble bien qu'il en soit ainsi. On sait en effet que vers 500° , l'oxydation catalytique de l'ammoniac conduit au nitrosyle, avec d'excellents rendements. Or, récemment, Nagel (10) a montré que lorsque l'on opère à 300° (11), on obtient au contraire du protoxyde d'azote avec un rendement voisin de 90 0/0. D'autre part, il résulte d'observations anciennes que les bioxydes tels que ceux de manganèse et de plomb sont capables d'oxyder l'ammoniac à la température ordinaire en donnant naissance à des quantités importantes d'azote d'ammonium (12). Il y a là un ensemble de faits sur lesquels il ne me paraît pas inutile d'attirer l'attention.

N° 20. — Sur la décomposition du perchlorate d'ammonium. II. Partie expérimentale ; par Maurice DODÉ.

(30.10.1937.)

La décomposition est effectuée dans le vide ; les produits formés sont condensés par l'air liquide. On obtient ainsi directement l'azote et l'oxygène. Le chlore et les produits nitreux sont ensuite absorbés par la potasse ou l'iodure de potassium, en présence d'oxygène et en vase clos. On condense à nouveau par l'air liquide, puis on élimine l'excès d'oxygène. On laisse réchauffer et on recueille le protoxyde d'azote. Les composés nitreux sont ensuite dosés en bloc par réduction à l'état d'ammoniac. L'analyse de la solution provenant de l'absorption par l'iodure de potassium permet de se faire une idée sur la quantité d'oxydes du chlore formés.

La décomposition du perchlorate d'ammonium donne naissance à un mélange gazeux très complexe dont la composition évolue en outre au cours du temps. En général, il se forme en effet simultanément : du chlore, des composés oxygène du chlore, de l'azote, de l'oxygène, du protoxyde d'azote, du nitrosyle et naturellement tous les produits d'addition de ce dernier avec le chlore et l'oxygène (azotyle, anhydride azoteux, chlorure de nitrosyle) et enfin de la vapeur d'eau.

Sous l'action de cette dernière, les oxydes supérieurs de l'azote vont se transformer peu à peu en acides azotique et azoteux ; le chlorure de nitrosyle donnera de l'acide chlorhydrique, le chlore et ses composés oxygénés oxyderont l'acide azoteux, et l'acide chlorhydrique libéré détruira les composés oxygénés du chlore.

Il en résulte que l'analyse des produits que l'on pourra recueillir ne renseignera que de façon imparfaite sur la nature des composés immédiats fournis par la décomposition.

En premier lieu, on voit qu'il sera tout à fait inutile de chercher

(10) NAGEL, *Z. Elektrochem.*, 1930, 36, 754.

(11) Catalyseur fer, manganèse, oxyde de bismuth.

(12) O. MICHEL et GRANDMONGIN, *Ber.*, 1893, 26, 2565.

distinguer les uns des autres l'acide azotique et les oxydes supérieurs de l'azote. Mais fort heureusement, cela ne présente pas trop d'inconvénients.

En effet, s'il est évidemment indispensable de différencier l'azote libre de son protoxyde et de ses oxydes supérieurs, on peut se contenter de doser ces derniers en bloc, sans chercher à préciser leur état réel. On sait que l'on passe très facilement du nitrosyle à l'un quelconque des composés plus oxygénés (azotyle, acide azotique, etc...) et comme en outre aucune des réactions qui peuvent avoir lieu après la décomposition ne provoquent de gain ni de perte en azote salifiable, le dosage global de l'azote transformé en oxydes supérieurs renseignera de façon assez satisfaisante sur la nature des produits azotés formés lors de la décomposition.

De même, on pourra ne pas rechercher la nature des composés oxygénés du chlore présents dans les produits recueillis. Cette recherche qui présenterait des difficultés peut-être insurmontables, ne fournirait en effet aucun renseignement précis sur les produits réellement formés au cours de la décomposition du perchlorate d'ammonium, car non seulement tous les composés oxygénés du chlore sont des corps instables qui se détruisent spontanément dans la zone de température étudiée, mais nous avons vu également que les réactions secondaires dues à la présence de vapeur d'eau et d'oxydes de l'azote provoquent certainement la réduction d'une partie de ces oxydes du chlore.

En conséquence, je me suis contenté de déterminer d'une part les proportions pour cent d'azote dégagée à l'état libre, à l'état de protoxyde N_2O et à l'état d'oxydes supérieurs (NO , NO_2 , $NOCl$, NO_3H) et d'autre part la proportion globale de composés oxygénés du chlore présents dans les produits recueillis.

1° Dosage de l'azote libre.

Cette opération ne présente aucune difficulté; il suffit d'extraire les gaz non condensables par l'air liquide. On recueille ainsi un mélange d'oxygène et d'azote, dont on sépare ensuite l'oxygène par absorption au pyrogallate de potassium. La quantité d'oxygène ainsi obtenue ne fournit en général aucun renseignement sur le mode de décomposition du perchlorate, car non seulement la décomposition des composés oxygénés du chlore n'est pas complète, mais une proportion inconnue de l'oxygène intervient également dans la formation des oxydes supérieurs de l'azote.

2° Dosage du protoxyde d'azote.

Les tensions de vapeur du protoxyde d'azote et des composés qui l'accompagnent (chlore, oxydes du chlore, chlorure de nitrosyle, azotyle) sont trop voisines pour permettre une séparation de ce protoxyde par simple distillation. Ce dernier gaz étant chimiquement inerte à la température ordinaire, son isolement ne présentera cependant aucune difficulté. Il suffira d'ajouter au mélange un

réactif capable de fixer le chlore et les oxydes supérieurs de l'azote à l'état de sels, puis d'extraire le protoxyde d'azote à la trompe à mercure. Le réactif employé devra naturellement être choisi de façon à permettre le dosage ultérieur des oxydes supérieurs de l'azote et des composés oxygénés du chlore.

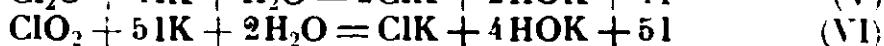
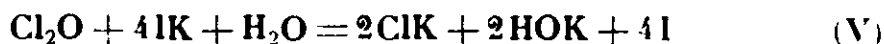
3° Dosage des oxydes supérieurs de l'azote.

L'absorption alcaline, suivie de la réduction à l'état d'ammoniac des nitrites et des nitrates formés paraît être la meilleure méthode de dosage des oxydes supérieurs de l'azote. Cette façon de faire ne permet malheureusement pas de déceler la présence de composés oxygénés du chlore. Les réactions qui ont lieu entre le chlore, les oxydes du chlore, le chlorure de nitrozyde, l'azotyle et les solutions alcalines, potasse par exemple, conduisent en effet à un mélange de nitrite, de nitrate, de chlorure, d'hypochlorite, de chlorite, et de chlorate de potassium. La recherche des composés oxygénés du chlore exigerait par suite le dosage de tous ces différents composés, ce qui est pratiquement irréalisable.

La liqueur provenant de l'absorption alcaline servira donc uniquement au dosage des oxydes supérieurs de l'azote. Quelques précautions sont d'ailleurs indispensables. A. Perret et R. Perrot (1) ont en effet montré que l'action du chlorure de nitrosyle ou du peroxyde d'azote sur les solutions de potasse s'accompagne toujours de réactions secondaires amenant la formation de quantités importantes de nitrosyle. Il sera donc indispensable d'effectuer l'absorption en présence d'une quantité d'oxygène suffisante pour que le nitrosyle qui se dégage puisse se transformer intégralement en un composé plus oxygéné. L'extraction du protoxyde d'azote ne devra naturellement être effectué qu'après élimination de l'oxygène non absorbé.

4° Caractérisation et estimation des composés oxygénés du chlore.

On sait que l'action de l'iodure de potassium sur les mélanges de chlore et d'oxydes du chlore constitue un moyen très commode, non seulement pour la caractérisation de ces oxydes, mais aussi pour leur dosage. Indépendamment d'iode, les oxydes du chlore libèrent en effet une quantité de potasse qui est proportionnelle au nombre d'atomes d'oxygène qu'ils contiennent :



L'action du peroxyde d'azote sur les solutions d'iodure de potassium, en présence d'un excès d'oxygène, s'accompagnant simplement de la libération d'un atome d'iode par molécule NO_2 mise en œuvre, sans aucune modification de la neutralité du milieu (2), je

(1) A. PERRET et R. PERROT, *C. R.*, 1931, 193, 937.

(2) DODÉ, *C. R.*, 1936, 202, 1076.

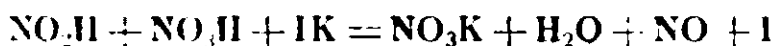
lus conduit à tenter d'étendre l'application des réactions V et VI au cas plus complexe où le mélange à analyser contient également des oxydes de l'azote.

Certes, de nombreuses causes d'erreurs pouvaient être prévues et il ne fallait pas compter obtenir de cette façon des résultats rigoureux. Peut-être l'emploi d'autres réactifs aurait-il été préférable, mais quelle que soit la méthode à laquelle on puisse s'adresser, les réactions susceptibles de prendre naissance sont toujours très complexes et seule une étude expérimentale poussée pourrait montrer les avantages et les inconvénients de chacun des réactifs utilisables.

Dans le cas actuel, la principale cause d'erreur va provenir de ce que l'action du peroxyde d'azote sur les solutions d'iodure de potassium s'accompagne toujours de l'hydrolyse d'une partie de l'azotyle, ce qui provoque l'apparition d'ions H^+ :



Or, si en l'absence de composés oxygénés du chlore cette acidité disparaît entièrement par réaction sur l'iodure de potassium :



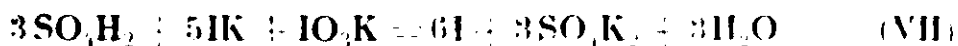
il est à craindre qu'il n'en soit plus de même maintenant et qu'une partie de ces ions H^+ réagisse sur la potasse libérée par les oxydes du chlore. De plus, l'acidité qui aura pu prendre naissance, avant l'introduction du réactif, par oxydation des vapeurs nitreuses sous l'influence simultanée du chlore et de l'eau, pourra naturellement intervenir de la même façon.

Le dosage de la potasse présente dans la liqueur une fois l'absorption terminée ne pourra donc nous donner qu'une limite inférieure de la teneur en oxydes du chlore du mélange analysé ; l'existence d'une telle alcalinité sera par suite un critérium certain de la présence d'oxydes du chlore dans ce mélange.

La solution contenant de l'iode libre, la potasse libérée par les oxydes du chlore va d'ailleurs disparaître en partie à l'état d'iodate :

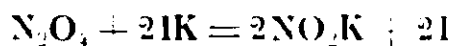


si bien que le dosage de l'alcali libre ne pourra se faire que par voie indirecte. On ajoutera donc à la liqueur une quantité d'acide connue, ce qui provoquera la destruction des iodates :

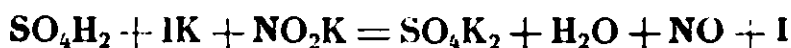


puis, après avoir dosé l'iode au thiosulfate, on déterminera l'acide restant par alcalimétrie.

Au point de vue expérimental, les choses sont d'ailleurs un peu compliquées, car la solution contient également des nitrites, provenant de l'action directe de l'azotyle sur l'iodure de potassium dissous :



en sorte qu'il faudra tenir compte de l'acidité disparue suivant la réaction :



acidité que l'on calculera d'après le volume de nitrosyle dégagé lors de l'acidification.

Remarquons enfin que le dosage de l'iode libéré nous donne la quantité d'oxydes supérieurs de l'azote formés lors de la décomposition. J'ai montré en effet que l'action d'un mélange de chlore d'acide chlorhydrique, d'azotyle et d'eau sur une solution d'iodure et de nitrite de potassium, en présence d'un excès d'oxygène, libère autant d'atomes d'iode qu'il y a d'atomes de chlore libre ou combiné et de molécules d'azotyle NO_2 dans le mélange (2). La quantité de chlore étant connue d'après la masse de perchlorate décomposée, il suffit donc de déduire de la quantité d'iode dosée celle qui a été libérée par les réactions VII et VIII pour obtenir la teneur du mélange en oxydes supérieurs de l'azote, à raison d'une molécule d'azotyle NO_2 par atome d'iode.

Cette façon de faire est certainement moins précise que la méthode indiquée précédemment. Mais comme l'étude de la décomposition du perchlorate d'ammonium n'est pas sans dangers, il peut être intéressant d'obtenir à l'aide d'un seul essai l'ordre de grandeur de la teneur en oxydes supérieurs de l'azote et en oxydes du chlore des produits de la décomposition. Il faut d'ailleurs remarquer que cette méthode se simplifie beaucoup lorsque la teneur en oxydes du chlore est négligeable, ce qui a lieu lorsque l'on opère au-dessus de 380° . Dans ce cas, il est en effet inutile d'aciduler la liqueur et le simple dosage de l'iode libre, au moyen d'une solution arsenieuse (3), fournit directement la somme du chlore et des produits nitreux.

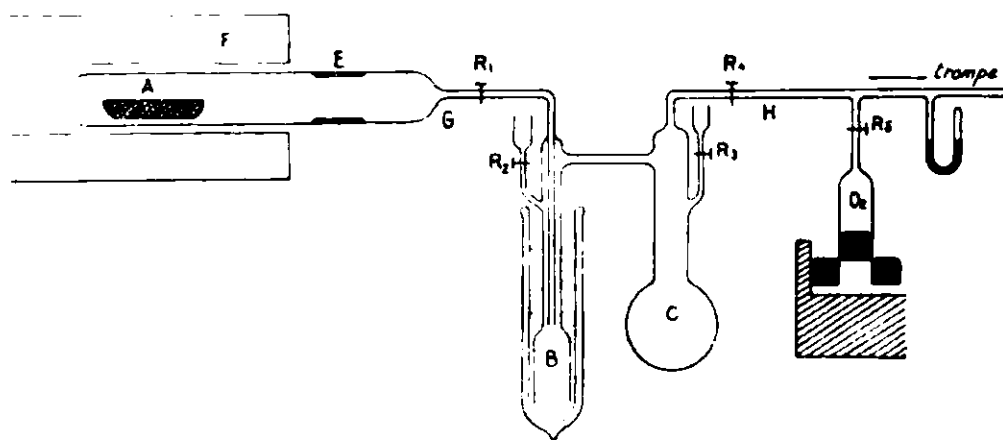
Mode opératoire suivi pour l'étude de la décomposition.

Le perchlorate d'ammonium (0,2 à 0,3 g. lorsque l'on opère au-dessous de 380° — 0,1 à 0,2 g. au plus lorsque l'on se propose de dépasser cette température) est réparti en couches minces dans une nacelle A que l'on introduit dans un tube en pyrex de 250 à 300 cm^3 de capacité et à l'une des extrémités duquel on soude le dispositif représenté sur la figure ci-contre. On plonge B dans l'air liquide et on fait le vide. Afin de diminuer autant que possible la période d'échauffement, le four F est amené préalablement à la température désirée et on ne le glisse autour du tube contenant la nacelle que lorsque le vide est réalisé.

Sauf lorsque l'on opère au-dessous de 400° , la décomposition s'accompagne toujours d'une sublimation plus ou moins abondante de perchlorate d'ammonium qui se dépose à la sortie du four en E. On extrait les gaz au fur et à mesure de leur formation ; seuls

3) Dans ce cas, la présence de nitrite empêche de pouvoir effectuer le dosage au thiosulfate, voir BERTHOUD et BERGER, *J. Chim. Phys.*, 1928, 25, 542.

l'oxygène et l'azote se dégagent. Lorsque la décomposition est terminée, ce dont on s'aperçoit à ce que le vide est rétabli dans l'appareil, on ferme R_1 et on introduit par R_5 50 à 60 cm³ d'oxygène; on ferme R_4 , on introduit en C le réactif choisi (10 cm³ de HOK.1N ou 10 cm³ d'IK à 30 0/0), puis on laisse réchauffer B. On



coupe alors en G et H et on agite, en répandant la solution dans la totalité de l'appareil. Lorsque l'absorption est terminée on refait passer la solution en C et on plonge B dans l'air liquide; on met R_1 en relation avec une trompe à mercure et on extrait les gaz afin d'éliminer l'excès d'oxygène introduit. Lorsque la pression est de l'ordre du centimètre de mercure, on plonge le tube C qui contient la solution dans un mélange de neige carbonique et d'acétone; lorsque le vide est obtenu, on le laisse réchauffer, on le refroidit à nouveau et refait le vide; la totalité de l'oxygène est ainsi éliminé. On substitue alors un mélange de neige carbonique et d'acétone à l'air liquide qui refroidissait B et l'on recueille le protoxyde d'azote qui se dégage.

Il reste alors à doser les vapeurs nitreuses et les oxydes du chlore. Il faut en outre déterminer la masse de perchlorate sublimé, afin d'avoir, par différence, celle du perchlorate décomposé. Pour cela, on pourrait dissoudre le perchlorate sublimé, puis le réduire à l'état de chlorure et doser celui-ci sous forme de son sel d'argent; mais il est plus simple de gratter soigneusement le sel déposé et de déterminer sa masse par une pesée directe.

Dosage des vapeurs nitreuses par absorption à la potasse. —

Le protoxyde d'azote étant séparé, il suffit de laisser rentrer l'air, de laisser réchauffer, puis de doser l'ensemble des produits nitreux fixés sur la potasse. Lorsque la décomposition a été effectuée au-dessus de 350°, la proportion de vapeurs nitreuses est assez forte pour que l'on puisse les doser par réduction à l'état d'ammoniac et titrage alcalimétrique de celui-ci.

An contraire, lorsque la décomposition a été conduite à basse température, il n'y a que des traces de vapeurs nitreuses, et il est de beaucoup préférable d'effectuer un dosage colorimétrique des nitrates au moyen du nitrophénate d'ammonium, après s'être assuré, bien entendu, de la transformation totale des nitrites en nitrates. A cet effet, la solution de potasse est additionnée d'un peu

d'eau oxygénée, puis acidulée par de l'acide sulfurique dilué. On laisse en repos quelque temps, on neutralise exactement et évapore à siccité. Ce traitement détruit en même temps les hypochlorites. Il n'y a plus qu'à reprendre par le réactif sulfophénique selon la technique habituelle et à comparer la teinte obtenue avec celles de témoins de concentration voisine.

Estimation de la teneur en oxydes du chlore des produits recueillis.

— On utilise à cet effet la solution provenant de l'absorption des vapeurs nitreuses et du chlore par une solution d'iodure de potassium.

Le protoxyde d'azote étant séparé, et la solution contenue dans C étant toujours solide, on introduit un peu d'eau par R_2 , on rince B, puis on fait passer le liquide dans C. On introduit alors par R_2 cinq centimètres cubes d'acide sulfurique N/2 ou N, suivant la masse de perchlorate sur laquelle on a opéré, on rince les robinets R_1 et R_2 , puis on rétablit le vide complet, en opérant en deux fois comme il a été dit plus haut.

On laisse alors réchauffer et, en inclinant l'appareil, on mélange les solutions contenues en B et C : le nitrosyle libéré par la réaction (VIII) se dégage. On l'extrait comme on a fait préalablement pour l'oxygène et on mesure son volume. Il ne reste plus qu'à doser l'iode par le thiosulfate, puis à titrer l'acidité restante. La différence entre l'acidité disparue et l'acidité neutralisée par la réaction VIII ($0,89 \text{ cm}^3$ d' $\text{H}^+ \text{ N}/10$ par cm^3 de NO à $0^\circ - 760^\circ$) représente l'alcalinité due aux oxydes du chlore, à raison de deux molécules de potasse par atome d'oxygène fixé sur le chlore (b).

Quant à la quantité d'iode N/10 libérée par le chlore total et par les oxydes supérieurs de l'azote, elle est égale à la quantité dosée diminuée de la différence entre l'acidité totale disparue et 0,445 fois le volume de nitrosyle recueilli.

Résultats. — Les principaux résultats obtenus sont groupés dans les tableaux I et II. Le premier indique les proportions de composés oxygénés du chlore contenus dans les produits recueillis ; elles sont exprimées en admettant qu'il s'agit du bioxyde ClO_2 . Le second se rapporte à la répartition de l'azote dégagé à l'état libre, à l'état de protoxyde et sous forme de composés nitreux.

TABLEAU I.

Température du four.....	150	200	250	300	350	390
Molécule de ClO_2 formées pour 100 molécules de perchlorate décomposé	Zône chauffée courte (4 cm.)					
	8	7	6	5	3	0,5
	Zône chauffée longue (25 cm.)					
	3	1,5	—	0,5	—	—

Ou voit que les nombres obtenus ne sont pas absolument constants d'un essai à l'autre. Sans doute la nature des produits formés lors de la décomposition est-elle sensible à de nombreux facteurs

(b) Tant que la température de décomposition du sel est inférieure à 280° , la proportion des vapeurs nitreuses présente est tout à fait négligeable ; la recherche des oxydes du chlore est alors beaucoup plus facile.

TABLEAU II.

Proportions 0/0 de l'azote en perchlorate décomposé
qui s'est dégagé à l'état de :

Température du four	Azote libre (azote de N_2)	Protoxyde (azote de N_2O)	Oxydes supérieurs (Azote de NO , NO_2 et)
150	6,8	89	traces
200	2,0 4,6	95 92	traces —
250	1,2	95	0,5
300	1,6	93	1,3
350	3,2 1,4	86 91	7,3 4,6
380	3,6 4,5	72 79	19,1 11,4
400	9,7 3,2	62 53	23,8 39
410	7,8 6,8	43 51	44 37
420	11,2	10,7	72

difficiles à préciser, tels par exemple que l'épaisseur de la couche de perchlorate et que la longueur et la forme de la zone chauffée. Au surplus, un simple calcul d'erreur montre que la précision sur laquelle on peut compter dans chacun des dosages est de l'ordre de 2 0/0 et, effectivement, les bilans analytiques ne permettent guère de retrouver plus de 95 0/0 de l'azote du perchlorate décomposé.

Les courbes données dans la première partie de ce travail ont été tracées d'après les résultats du tableau II, après avoir ramené la somme des différentes formes d'azote dosées à 100 0/0 de façon à rendre les résultats plus comparables entre eux. Elles indiquent l'aspect général que présente la décomposition du perchlorate d'ammonium en fonction de la température.

(Paris, Collège de France.)

N° 21. — Sur la constitution de quelques alcaloïdes dérivés des alcaloïdes des quinquinas; par E. LÉGER.

(12.11.1937.)

Dans la présente note, on trouvera les formules de constitution de la cinchoniline et de la cinchonigine basées sur des faits que j'ai déjà signalés, ainsi que sur ceux observés au cours de ces dernières années. La connaissance des épibases de P. Rabe permet de faire dériver la cinchonigine de l'oxydihydroépicinchonine formée transitoirement, la cinchoniline dérivant de la β -oxydihydrocinchonine, les deux par perte de H_2O . La γ et l' α -isoquinidine sont comparées à la cinchoniline et à la cinchonigine.

En 1918 et 1919, dans deux mémoires parus au *Bulletin* (1), j'ai établi les faits suivants :

des OH dans la β -oxydihydrocinchonine, laquelle donnera naissance à la cinchoniline (formule I).

Comme il existe une seconde oxydihydrocinchonine, celle-ci ne

pourrait renfermer que le groupe $\text{CH}_3 - \overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} -$ qui, associé avec le

groupe de la cinchonine, donnerait le schéma B, figuré ci-dessus et, comme d'autre part, ce schéma ne pourrait éliminer H_2O il faut qu'une modification intervienne dans la configuration du groupe

CHOH de la cinchonine qui deviendrait $\overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} -$ lequel, par son

association avec $\text{CH}_3 - \overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} -$ donnerait le schéma $\text{CH}_3 - \overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} - \overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} -$

susceptible d'éliminer H_2O pour donner la cinchonigine. On remar-

quera que le groupe $\overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} -$ est précisément celui que l'on suppose

exister dans l'épicinchonine de P. Rabe (3). En conséquence, l' α -oxydihydrocinchonine, avant de subir la déshydratation qui devra fournir la cinchonigine (formule II), devra d'abord se transformer en oxydihydroépicinchonine. Une semblable transformation est d'autant plus facile à admettre que J. Fiedzinsko et J. Suszko (5) sont parvenus à transformer l'hydrocinchonine, en épihydrocinchonine en la chauffant à 160° , en tubes scellés, avec SO_4H_2 à 25 0/0. Malgré une différence dans les conditions expérimentales et l'emploi d'un acide SO_4H_2 plus faible, l'hypothèse de la formation transitoire d'oxydihydroépicinchonine dans la réaction qui donne naissance à la cinchonigine ne me paraît pas rencontrer d'objection sérieuse.

Les composés formés par fixation des hydrohalogènes sur la cinchonine, lorsqu'on les traite par HOK ou HOAg , donnent les mêmes isomères qu'avec SO_4H_2 , à savoir : l'apocinchonine, la cinchoniline et la cinchonigine ; ceci n'a pas lieu de surprendre, ces composés hydrohalogénés n'étant autre chose que les esters hydrohalogénés des oxydihydrocinchonines α et β .

La théorie de la formation des nouveaux isomères qui a été exposée en ce qui concerne l'action de SO_4H_2 trouve donc ici son application.

Les formules I et II représentent des corps ayant des pouvoirs rotatoires de signe contraire, ce qui est bien le cas de la cinchoniline par rapport à la cinchonigine. Il ne s'agit pas cependant d'inverses optiques car les atomes de carbone asymétriques portant les OH des oxydihydrocinchonines ne sont pas les seuls à inter-

venir dans la production du pouvoir rotatoire, les autres atomes de carbone asymétriques présents jouent aussi leur rôle dans cette production.

La cinchonine n'est pas le seul alcaloïde qui se conduise de cette façon. Domansky et Suszka (4) en traitant l'hydrobromoquinidine par HOK alcoolique ont obtenu la γ isoquinidine avec $\alpha_D = +51^\circ,1$ et l' α -isoquinidine avec $\alpha_D = -40^\circ$, dans l'alcool à 96° alors que la quinidine possède un $\alpha_D = +255^\circ,4$. Ces valeurs sont tout à fait comparables à celles de la cinchoniline : $\alpha_D = +53^\circ$, de la cinchonigine $\alpha_D = -60^\circ,1$, dérivées de la cinchonine avec $\alpha_D = +229^\circ$. On peut donc, reprenant les développements ci-dessus exposés, conclure que les deux bases γ et α -isoquinidine ont, à leur origine, deux oxydihydroquinidines, tout comme il arrive dans le cas de la cinchonine. Bien que ces oxydihydroquinidines n'aient pas été isolées jusqu'ici, leur existence, bien que temporaire, peut être envisagée. Domanski et Suszka (4) ont, du reste obtenu la γ -oxydihydroquinidine, corps cristallisé, en faisant agir l'acide acétique sur la γ -isoquinidine.

La ressemblance de l' α et de la γ -isoquinidine avec la cinchonigine et la cinchoniline se poursuit en ce sens que les deux premières bases, comme les deux dernières, résistent à l'acétylation et renferment, par conséquent comme elles, une liaison oxydique.

En conclusion, on pourrait attribuer à la γ -isoquinidine la formule I et à l' α -isoquinidine la formule II, où l'on aurait, dans les deux cas, $R = C_9H_5(OCH_3)N$.

Par contre, la cinchonidine (6) ne m'a donné avec SO_4H_2 qu'une seule oxydihydrocinchonidine avec $\alpha_D = -101^\circ,7$ mais celle-ci, en perdant H_2O ne donne que deux bases comparables à l'apocinchonine. En aucun cas, on n'observe la formation de bases à liaison oxydique analogues à la cinchoniline et à la cinchonigine, d'où l'on peut conclure que les deux OH existant dans l'oxydihydrocinchonidine ne sont pas situés dans une position favorable à l'élimination de H_2O aux dépens de ces deux OH. Le mode de liaison des deux groupes oxhydrylés ne pourra donc être représenté que par le schéma B.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) E. LÉGER, *Bull. Soc. Chim. France*, (4) 1918, 23, 328 ; (4) 1919, 25, 260.
- (2) E. JUNGFLISCH et E. LÉGER, *C. R.*, 1887, 105, 1255.
- (3) P. RAER, *Ann. Chem.*, 1932, 492, 242 à 266.
- (4) DOMANSKI et SUSZKO, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1935, 54, 481.
- (5) J. FIEDZINSKO et J. SUSZKO, *Bull. Acad. Cracovie*, 1934, p. 418.
- (6) E. LKOEN, *Bull. Soc. Chim. France* (4), 1919, 25, 571.

N° 22. — Contribution à l'action de la magnétite et de la rouille sur la corrosion de l'acier extra-doux en milieu humide, voisin de la neutralité ; par M. E. HERZOG.

(15.11.1937.)

Les essais de corrosion et l'analyse électro-chimique montrent que la magnétite hydratée accélère l'attaque du fer par effet couple, la rouille par dépolarisation.

Dans un mémoire précédent (1) nous avons conclu que la magnétite hydratée, formée lors de la corrosion du fer, active celle-ci par effet couple, la rouille par contre seulement par dépolarisation.

D'autres preuves nous ont semblé nécessaires pour différencier les effets activants de la rouille et de la magnétite. Plusieurs objections sont à faire à ce sujet : *a)* dans le mémoire cité, l'influence des différences d'aération n'a pas été précisée, *b)* une modification du potentiel était à prévoir par un oxyde recouvrant un métal, *c)* enfin un effet couple devait se traduire par une accélération de la corrosion du métal, dans ce cas du fer.

Ces considérations nous ont incité à procéder à quelques essais sur les propriétés corrosives des produits de corrosion du fer, essais que nous résumons dans cette note.

Corrosion de l'acier par la magnétite et la rouille en présence d'eau.

Nous avons mis en contact des petites plaquettes en acier Martin extra-doux avec de la rouille et de la magnétite dans des vases poreux (*fig. 1*). Les conditions de ces essais furent choisies de manière à mettre en évidence l'effet des corps cités : 1° en présence d'une faible humidité (env. 30-40 0/0 d'hum. rel.), 2° en présence d'un excès d'eau, 3° par mouillages et séchages alternés. Dans le tableau I nous groupons quelques résultats obtenus.

TABLEAU I.

Corrosion par la rouille, la magnétite et l'eau.

Conditions des essais	Perte de poids par plaquette en milligrammes.		
	Rouille	Magnétite	Témoin
Durée 30 jours, tempér. 20-23° C, compression 0,5 kg./mm ² .			
Humidité 30-40 0/0.....	34	36	3
Diffusion continue de l'eau distillée, humidité 100 0/0.....	30	234	10
Séchages et mouillages alternés, par périodes de 24 heures. } Hum. min. 30-40 0/0. Hum. max. 100 0/0.	267	1501	50

Acier : Martin extra-doux, C=0,08, Mn=0,38, Si=0,05, S=0,02, P=0,016, Cu=0,09.

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ fut préparé en corrodant cet acier dans l'eau distillée par essais alternés à 50°C , Fe_2O_3 , H_2O de même, mais à $15-18^\circ \text{C}$. La pureté des produits fut contrôlée par dosage du Fe-II et du fer total. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ titrait (séché à l'air) 90 0/0 de Fe_2O_3 , Fe_2O_3 renfermait seulement des traces de Fer-II. Les matières pulvérulentes ont été saturées d'eau par diffusion à travers les parois du diaphragme poreux, le séchage se faisait de la même manière, par aération des vases poreux.

On constate que dans l'air relativement sec ces deux corps donnent sensiblement la même attaque et qu'ils activent l'oxydation d'environ 10 fois. En présence permanente d'eau la magnétite provoque une attaque environ huit fois plus rapide que la rouille, par séchages et mouillages alternés il se produit une très forte activation de l'attaque : la magnétite corrode six fois plus que la rouille. En valeur absolue les attaques croissent dans les conditions décrites de 1 : 1 : 8 pour la rouille, de 1 : 7 : 42 pour la magnétite (tableau I).

Il faut signaler que la rouille forme en milieu humide et surtout par séchages et mouillages alternés à la surface du fer de la magnétite. Même en négligeant cette source d'erreur, ces essais mettent en évidence que la magnétite active de 6 à 10 fois plus la corrosion que la rouille. Cette différence s'explique par les résistivités de ces deux corps : élevées à l'état sec ($2 \cdot 10^5 \text{ ohm.cm.}$ pour $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 500 à 800 ohm.cm. pour $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) faible pour la magnétite mouillée (30 à 50 ohm.cm.), moyenne pour la rouille mouillée (800 à 1000 ohm.cm.).

Par comparaison aux essais en usage, comme celui par immersion ou par immersions et émergences alternées, les essais du tableau I donnent des attaques comparables, ou supérieures (v. le tableau II).

TABLEAU II.

Essai de 30 jours	Perte de poids en g./m ²
Par immersion à 30°C	60 à 80
Imm. et émerg. alternées à 30°C	300 à 350
Magnétite et air sec, 30-40 0/0 d'hum. rel.	42
Magnétite saturée d' H_2O	300
Magnétite et séchages et mouillages alternés..	1880

Modification apparente du potentiel de l'acier par des produits de corrosion riches en $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et fortement adhérents.

Le potentiel de l'acier extra-doux recouvert de produits de corrosion spongieux, de faible adhérence, ne subit pas de changement. Par contre, si des croûtes adhérentes, riches en $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (de composition analogue aux dépôts de faible adhérence) recouvrent l'acier, son potentiel s'en trouve modifié, dans une solution de ClNa à 3 0/0 ou dans l'eau de mer le potentiel n'est plus que de 0 v. 50 au lieu de 0 v. 70 à 0 v. 75 par rapport à l'électrode au calomel normale

(CIK N/1). Dans le tableau III nous donnons quelques chiffres à ce sujet (*).

TABLEAU III.

Conditions de corrosion	Potentiel en volts	Nature des oxydes	Perte de poids g./m ²
Essais alternés dans l'eau de mer, 2 mois à 30° C.....	0,75	Fe ₃ O ₄ 80 0/0	700
Immersion à la Ciotat (B.-d.-Rh.) 6 mois.....	0,50	Fe ₃ O ₄ 70 0/0	1300
Immersion au Cap Verdon, 12 mois.	0,48	Fe ₃ O ₄ 75 0/0	1600
Air salin au Cap Verdon, 12 mois.	0,70	Fe ₃ O ₄ 90 0/0	600

Cette modification du potentiel n'est qu'appareute, car c'est une valeur intermédiaire entre les potentiels de l'acier et des oxydes hydratés formant une pile en court-circuit. Avec l'acier non rouillé l'électrode corrodée fonctionne comme cathode d'une pile dont le débit est d'environ 0 millamp. 15/cm² dans l'eau de mer ou dans CIK N/10. En aérant l'anode, la polarité des électrodes reste la même. Normalement avec deux électrodes en acier doux l'aération fait changer leur polarité, il suffit de tenir à l'air une des deux électrodes pendant quelques secondes. La pile représentée sur la fig. 2 ressemble à celle décrite par G. Chaudron et P. Lacombe (2), acier recouvert de calamine contre acier non recouvert d'oxydes. C'est une pile à trois électrodes : 1° oxyde conducteur en court-circuit avec 2° l'acier sous-jacent et 3° acier décapé (poli) formant un circuit extérieur avec la pile 1° 2° (cathode du circuit branché sur l'instrument de mesure). La modification du potentiel dans le sens positif n'empêche pas la corrosion de se poursuivre, puisque l'anode 2° en acier donne du courant avec l'oxyde 1°. On voit que l'interprétation d'une variation de potentiel par des pellicules d'oxydes demande de la prudence. Il serait inexact dans le cas décrit de dire qu'un potentiel positif diminue ou arrête la corrosion. Les propriétés chimiques et physiques (résistivité, adhérence, porosité, dépolari-sation) sont également à considérer.

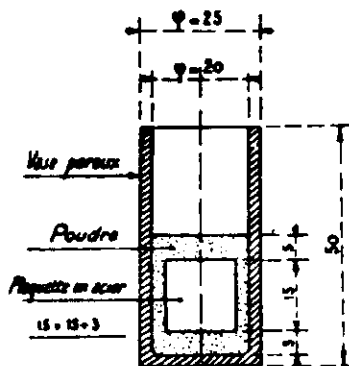


Fig. 1

(*) Nous remercions vivement la Cie Provençale des Constructions Navales et la Direction des Ponts et Chaussées de Bordeaux qui ont bien voulu se charger de la surveillance de nos essais de corrosion.

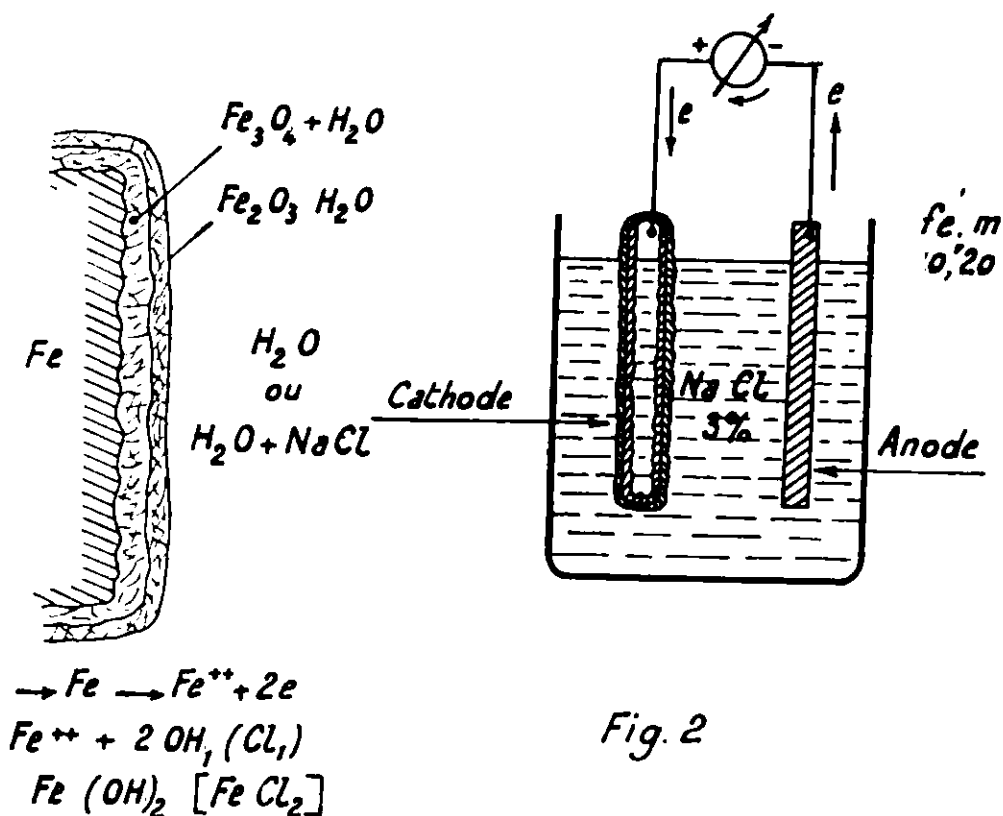


Fig. 2

*Démonstration électrochimique de l'action de la rouille
et de la magnétite.*

En constituant une pile entre la magnétite et l'acier, le métal utilisé comme contact pour relier la poudre de $Fe_3O_4 \cdot xH_2O$ à l'instrument de mesure joue un rôle important (1).

Avec un contact en acier on pourrait faire remarquer que celui-ci représente une cathode par différence d'aération (fig. 3) avec l'électrode moins aérée, placée dans la solution. Par contre, avec un contact plus négatif que le fer, le zinc par exemple, la preuve de l'action cathodique de $Fe_3O_4 \cdot xH_2O$ serait rigoureuse.

Les courbes débit-temps de la figure 4 montrent :

1°) $Fe_2O_4 \cdot xH_2O$ avec de l'acier doux comme contact d'abord une allure ascendante, période de diffusion du liquide dans le vase poreux rempli de matière pulvérulente (diminution de la résistance), puis un palier se fixant à 0 milliamp. 7.

2°) $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ et un contact avec de l'acier doux donne une courbe analogue, mais un palier se fixant à 0,26 m. a., pile à différence de teneur en oxygène pour la plus grande partie.

3°) $Fe_3O_4 \cdot xH_2O$ et un contact en zinc sont la cathode, le fer l'anode de la pile $Fe_3O_4 \cdot Fe$. Cette courbe montre encore la période de diffusion, ensuite comme le zinc est bien meilleur conducteur que $Fe_3O_4 \cdot xH_2O$, la pile Zn-Fe agit en sens contraire, le débit diminue par opposition de deux piles dont les actions cherchent à s'annuler.

4°) $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ avec Zn comme contact montre que le zinc forme

un couple avec le fer, comme d'habitude, ce composé n'exerce donc pas un effet cathodique énergétique comme $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

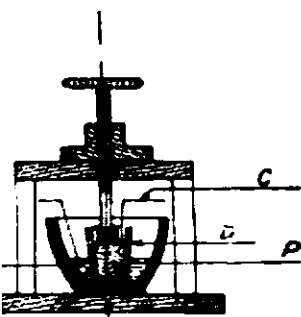


Fig. 3

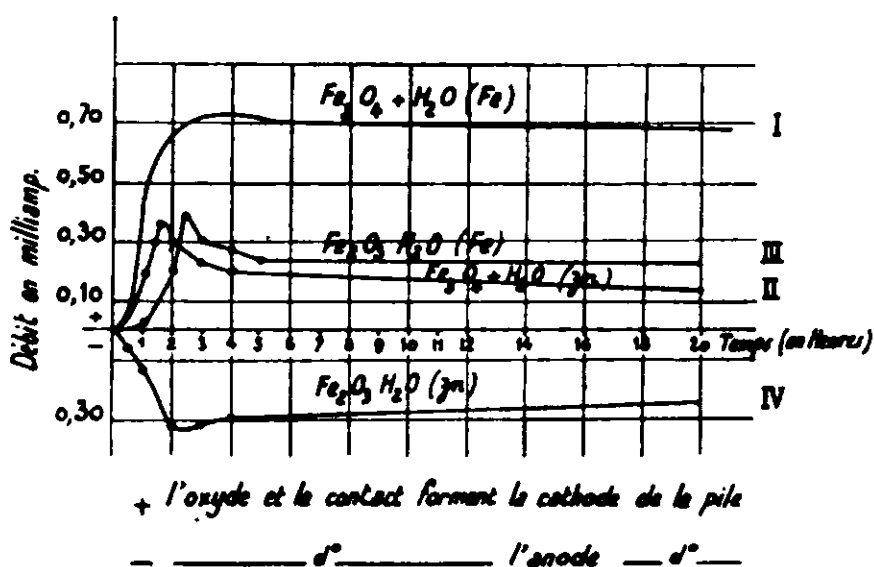


Fig. 4

Conclusions.

Nous avons vu que les essais de corrosion et de recherche électrochimique mettent en évidence l'activation de la corrosion du fer par effet couple de la magnétite hydratée. La rouille par contre n'est qu'un dépolarisant, mais elle donne très souvent lieu à la formation de $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et accélère ainsi l'attaque de manière indirecte.

Cette étude montre encore que les produits de corrosion, même en couche de plusieurs mm. d'épaisseur, sont toujours perméables à l'oxygène.

Dans la littérature scientifique, on parle parfois du couple sesquioxyde de fer ou rouille-fer, nos essais ne confirment pas cette supposition. La résistance de ces composés est très élevée et il semble bien difficile d'admettre un effet couple.

Ces exemples font ressortir tout l'intérêt de l'étude des propriétés physico-chimiques des produits secondaires de la corrosion, domaine où nos connaissances sont encore incomplètes. Il reste en particulier à déterminer quelle est la nature de la conductibilité de ces corps en milieu humide : électronique ou ionique.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) E. HERZOG, *Bull. Soc. Chim. de France*, 1936, p. 1580; *Public. Scientif. Techn. Minist. de l'air*, N° 19, 1933, p. 70.
- (2) G. CHAUDRON et P. LACOMBE, *Ac. sp.*, 1936, p. 92.
- (3) G. CHAUDRON et A. GIRARD, *C. R.*, 1935, 200, 127; A. GIRARD, Thèse, Lille, 1935, p. 12.

(Laboratoire des Recherches des Acières de Pompey).

N° 23. — Oxydes anthracéniques dissociables. — Étude de quelques dérivés du diphenyl-9.10-anthracène ;
par M. et M^{me} Léon VELLUZ.

(24.11.1937.)

Trois anthracènes appartenant à la série du mésodiphényl-anthracène ont été soumis aux essais de photooxydation : diphenyl-9.10-bromo-2-, diphenyl-9.10-carboxy-2- et diphenyl-9.10-carbométhoxy-2-anthracène. Les deux derniers n'avaient pas encore été décrits.

Les trois corps étudiés sont photooxydables, avec formation régulière du photooxyde cristallisé correspondant. Le photooxyde du dérivé bromé, $C_{26}H_{17}O_2Br$, se décompose vers 160° en restituant à l'état libre 90 0/0 de l'oxygène contenu dans sa molécule. La libération de l'oxygène peroxydique s'effectue avec le même rendement pour les photooxydes des dérivés carboxylé, $C_{27}H_{18}O_4$, et carbométhoxylé, $C_{28}H_{20}O_4$.

Il a été précédemment démontré (1), sur l'exemple du phényl-9-anthracène et de plusieurs de ses dérivés, que l'oxydabilité réversible caractérisait non seulement les anthracènes mésodiarylés (2, 3), mais aussi le monophénylanthracène et son dérivé carbométhoxylé en 10. Dans ces deux derniers cas, cependant, le rendement en oxygène lors de la décomposition thermique des photooxydes s'est révélé notablement inférieur à celui que fournit dans les mêmes conditions, le photooxyde du diphenyl-9.10-anthracène.

Nous précisons, dans le présent travail, l'influence que peuvent exercer, sur l'oxydabilité réversible de la molécule anthracénique, les substituants : Br, -COOH, -COOCH₃, lorsqu'ils figurent dans un des benzocycles du diphenyl-9.10-anthracène.

Trois corps ont été soumis aux essais : diphenyl-9.10-bromo-2-, diphenyl-9.10-carboxy-2- et diphenyl-9.10-carbométhoxy-2-anthracène. Les deux derniers n'avaient pas encore été décrits.

a) Les trois corps anthracéniques étudiés sont photooxydables, donnant une réaction régulière qui conduit au photooxyde cristallisé correspondant,

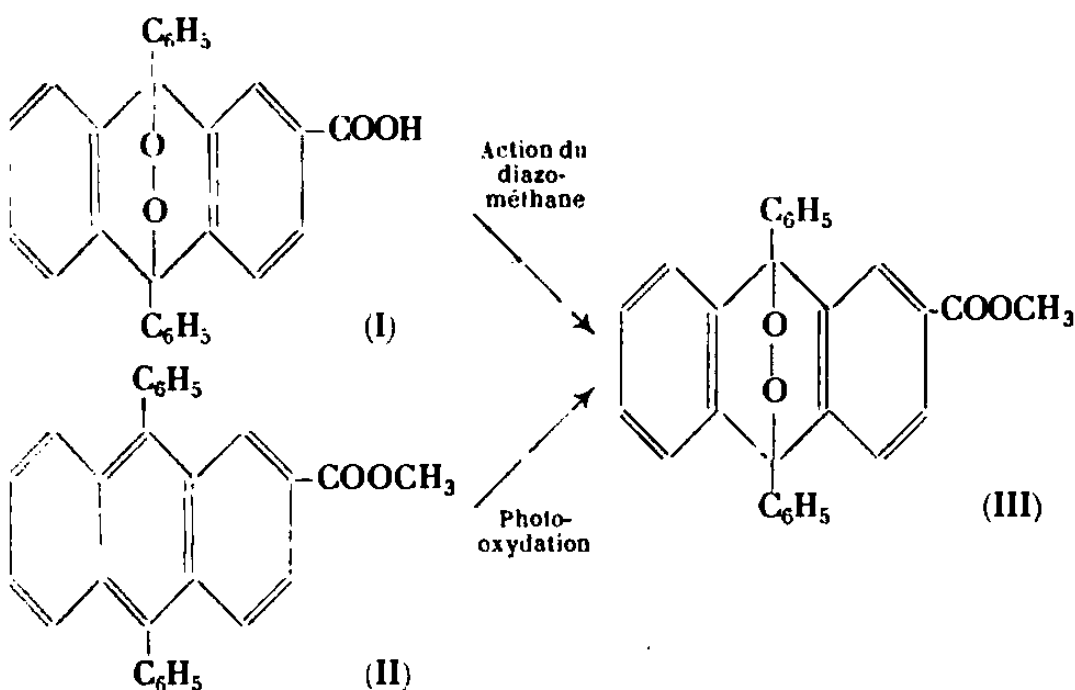
Le photooxy-diphenyl-9.10-bromo-2-anthracène, obtenu sous forme pure avec un rendement de 40 0/0, se décompose vers 165° en restituant à l'état libre 90 0/0 de l'oxygène contenu dans sa molécule.

Les résultats sont analogues, tant à la préparation qu'à la dissociation, avec les photooxydes des dérivés carboxylé (I) et carbométhoxylé (III).

Les essais ont donc montré que les substituants tels que Br, -COOH, -COOCH₃, introduits en 2, étaient sans influence appréciable sur l'oxydabilité réversible du carbure pris comme terme de

omparaison dans ces expériences, le diphényl-9.10-anthracène.

b) Parmi les particularités expérimentales, on signalera : d'une part, la forte luminescence au contact de l'air du dérivé magnésien du diphényl-9.10-bromo-2-anthracène, d'autre part, la fluorescence des solutions en sulfure de carbone du diphényl-9.10-carboxy- ou carbométhoxy-2-anthracène, caractère peu usuel pour les corps de cette série en pareil solvant. On doit aussi mentionner la première obtention *indirecte* d'un photooxyde anthracénique, ici réalisée par le passage, sous l'action du diazométhane, du photooxyde du corps carboxylé (I) à celui du corps carbométhoxylé (III). Celui-ci a été également obtenu, à partir du corps carbométhoxylé (II), par la voie photochimique normale.



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Diphényl-9.10-dihydroxy-9.10-bromo-2-anthracène

$$\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Br} = 443,1.$$

Ce diquinol, décrit par Ingold et Marshall (4), a été obtenu par le bromure de phényl-magnésium réagissant en large excès (500 0/0) et à la température ordinaire sur la bromo-2-anthraquinone (F. 209-210°). Le rendement est voisin de 30 0/0 en produit pur, cristallisé dans l'acétone. Le produit cristallise avec solvant, qu'il abandonne sous vide à 100°. Le produit sans solvant fond à 210° (bloc) [206-209° d'après Ingold et Marshall (4)].

Diphényl-9.10-bromo-2-anthracène $C_{26}H_{17}Br = 409,1$.

Ingold et Marshall (4) ont préparé ce carbure en réduisant le diquinol précédent par le Zn en milieu acétique. A ce mode de réduction nous avons substitué l'iodure de potassium acétique selon la technique décrite dans des publications antérieures. La cristallisation a été conduite dans 10 parties d'un mélange à parties égales d'oxyde de butyle et d'acide acétique. Le rendement est de 90 0/0. Le diphényl-9.10-bromo-2-anthracène fond à 186° (bloc) [185-187° d'après Ingold et Marshall]. Il cristallise, sans solvant, en tables pratiquement incolores. Les solutions benzéniques possèdent une fluorescence violente intense.

Une propriété de ce carbure mérite d'être signalée : c'est la forte luminescence, au contact de l'air, de son dérivé magnésien obtenu par entraînement au bromure d'éthyle.

Photooxyde du diphényl-9.10-bromo-2-anthracène
 $C_{26}H_{17}O_2Br = 441,1$.

On irradie pendant une heure, à la lumière solaire, une solution sulfocarbonique contenant 1 p. 2000 de carbure. Après distillation du solvant sous vide, à 20°, le résidu est dissous dans l'éther privé d'alcool. La séparation du photooxyde est laborieuse parce qu'il donne très facilement des solutions sursaturées. La solution étherée, évaporée en tube, fournit après quelques jours des amas de cristaux en rosaces que l'on soumet à une recristallisation en éther dans les mêmes conditions.

A partir de 1 g. de carbure on obtient finalement 0,40 g. de produit pur.

Ce photooxyde se présente en aiguilles incolores se décomposant sur le bloc vers 180° en bouillonnant et régénérant le produit primitif. Il cristallise sans solvant. Les solutions ne sont pas fluorescentes.

Décomposition thermique.

0,1134 g. de photooxyde ont été chauffés sous vide poussé. Vers 165° on a noté une décomposition avec bouillonnement. On a recueilli 5,50 cm³ de gaz (à 22° et 765 mm./Hg) constitué par de l'oxygène pur à 98 0/0. Le photooxyde a donc restitué par chauffage 91 0/0 de son oxygène. Les résines provenant de la décomposition ont été reprises par l'éther. Le diphényl-9.10-bromo-2-anthracène cristallise aussitôt. Il a été identifié par sa forme cristalline, sa fluorescence et F. 186°.

Diphényl-9.10-carboxy-2-anthracène $C_{27}H_{18}O_2 = 374,1$.

Cet acide, non décrit jusqu'ici, a été obtenu par carbonatation du dérivé magnésien du diphényl-bromo-anthracène. La technique

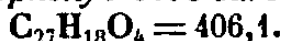
est celle que nous avons déjà donnée pour le phényl-9-carboxy-10-anthracène (1). Cependant, une variante qui mérite d'être notée est la carbonatation du dérivé magnésien à basse température (-10°). Cette modification permet d'obtenir un rendement en acide de 60 0/0, tandis qu'il est inférieur à 20 0/0 si l'on opère à chaud ou même à la température ordinaire.

Le produit brut, obtenu sous forme de sel de sodium jaune, est insoluble dans l'eau. On le lave soigneusement à l'eau puis, après séchage, avec de l'éther. On obtient ensuite de la façon usuelle l'acide correspondant. La recristallisation peut être conduite en benzène. Il est à noter que cette recristallisation ne fait pas varier le P. F.

Le diphenyl-9.10-carboxy-2-anthracène est en aiguilles jaunes, F. 294° (bloc d'or), solubles dans l'alcool ou l'éther, très peu solubles dans le benzène. Les solutions étherées présentent une fluorescence bleu violet intense.

Nous mentionnons aussi la fluorescence des solutions en sulfure de carbone, peu usuelle en pareil solvant pour les corps de cette série. Le sel de sodium cristallise dans l'alcool en petites tables jaunes pâles, solubles à 1 pour 1000 dans l'eau bouillante. Cette solution aqueuse possède également une belle fluorescence bleu violet.

Photooxyde du diphenyl-9.10-carboxy-2-anthracène



0,60 g. du dérivé acide précédent ont été dissous dans 600 cm³ de sulfure de carbone. Après deux heures d'irradiation solaire et traitements usuels, 0,40 g. de photooxyde ont été séparés, puis, après lavage avec une petite quantité d'éther privé d'alcool, recristallisés deux fois en sulfure de carbone. Le rendement final est 30 0/0. Le photooxyde pur cristallise sans solvant en petites tables incolores, solubles dans l'éther, peu solubles dans le sulfure de carbone. Les solutions ne sont pas fluorescentes. Il se décompose vers 180° sans bouillonnement ni fusion. Le produit de cette décomposition observée sur le bloc est le diphenylcarboxyanthracène F. 292°.

Analyse Théorie pour $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_4 = 406,11$: C 79,77; H 4,47
 Trouvé : 79,39 et 4,46.

Décomposition thermique.

0,0983 g. de photooxyde pur ont été chauffés sous vide poussé. Le dégagement gazeux se produit à 175-180° sans phénomène visible de bouillonnement ni de fusion, mais on note l'apparition de la couleur jaune du dérivé carboxylique. On a recueilli 5,30 cm³ de gaz (à 22° et 765 mm./Hg) constitué par de l'oxygène pur à 99 0/0. Ce photooxyde restitue donc par chauffage 91 0/0 de son oxygène.

Le résidu de la décomposition repris par l'éther s'identifie avec l'acide initial par tous les caractères: forme cristalline, fluorescence, F. 292-293°.

Diphényl-9.10-carbométhoxy-2-anthracène $C_{28}H_{20}O_2 = 388,1$.

L'estérification du dérivé carboxylique précédent a été réalisée par le diazométhane avec un rendement de 90 0/0. L'ester a été recristallisé dans l'acétate d'éthyle.

Le diphényl-9.10-carbométhoxy-2-anthracène se présente en aiguilles jaunes F. (inst.) : 170° (bloc).

Les solutions possèdent une fluorescence bleu violet.

Il est à noter que la solution sulfocarbonique est également fluorescente.

Analyse

Théorie pour $C_{28}H_{20}O_2 = 388,16$: C 86,56 ; H 5,19
Trouvé 86,20 et 5,43.

Photooxyde du diphényl-9.10-carbométhoxy-2-anthracène
 $C_{28}H_{20}O_4 = 420,1$.

Nous avons obtenu ce photooxyde, selon la technique décrite, avec un rendement de 65 0/0.

Il forme des cristaux octaédriques incolores, ne contenant pas de solvant. Sur bloc la fusion instantanée se produit vers 220° , avec bouillonnement.

Il est à noter que le même photooxyde a été obtenu par une voie indirecte, en traitant le peroxyde du diphénylcarboxyanthracène par le diazométhane.

Décomposition thermique.

On a chauffé sous vide poussé 0,1135 g. de photooxyde pur. Vers 180° on note la fusion avec dégagement de 6 cm³ de gaz (à 22° et 763 mm/Hg). Le gaz recueilli titre 99 0/0 en oxygène.

Il y a donc restitution à l'état gazeux, de 92 0/0 de l'oxygène contenu dans la molécule sous forme peroxydique.

Dans les résines provenant de la décomposition et reprises par l'éther le diphénylcarbométhoxanthracène cristallise : F. 170° .

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) Ch. DUFRAISSE, L. VELLUZ et M^{me} L. VELLUZ, *C. R.*, 1937, 203, 327 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 5, 1260.
- (2) Ch. DUFRAISSE et A. ETIENNE, *C. R.*, 1935, 201, 280.
- (3) A. WILLEMART, *C. R.*, 1935, 201, 1201 ; 1936, 202, 140.
- (4) C. K. INGOLD et P. G. MARSHALL, *J. Chem. Soc.*, 1926, 3087.

(Paris, Collège de France, Laboratoire de Chimie organique.)

**N° 24. — Tellurates et phosphure de thorium ;
par E MONTIGNIE.**

(1.12.1937.)

Description des tellurates basiques et du phosphure de thorium.

Tellurates de thorium.

Si à une solution de sulfate de thorium saturée à froid $(\text{SO}_4)_2\text{Th} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, nous ajoutons une solution de tellurate de sodium nous obtenons un précipité blanc gélatineux de tellurate basique. On sèche sur un dessiccateur à l'acide sulfurique :



Matière : 0,3144	ThO ₂ : 0,1424	Th 0/0 : 39,81
0,250	Te : 0,054	Te 0/0 : 21,8
Calculé pour TeO ₄ ThO.8H ₂ O = 583,73	Th 0/0 : 39,76	Te 0/0 : 21,86

Calculé pour $\text{TeO}_4\text{ThO} \cdot 8\text{H}_2\text{O} = 583,73$. Th 0/0 : 39,76. Te 0/0 : 21,86.

Ce tellurate basique est facilement soluble dans les acides minéraux étendus. Maintenu à 200° pendant 1 heure, il perd 4 molécules d'eau :

Matière : 0,301	ThO ₂ : 0,1577	Th 0/0 : 46,05
Calculé pour TeO ₄ ThO.4H ₂ O = 511,73	Th 0/0 : 45,55	

Calciné, il laisse un résidu d'oxydes de tellure et de thorium :



TeO₂ étant soluble dans la potasse, on le sépare facilement de l'oxyde de thorium,

Phosphure de thorium.

L'azoture de thorium ayant pour formule N_4Th_3 , il était intéressant d'essayer d'obtenir le phosphure correspondant P_4Th_3 encore inconnu.

Berzélius, en chauffant du thorium dans la vapeur de phosphore, dit avoir obtenu une masse impure, facilement convertie en phosphate par calcination. Il n'a pu en déterminer la formule.

Nous avons fait agir en tube scellé à 300° pendant 2 heures 0,620 de phosphore blanc et 3,481 de thorium correspondant à la formule P_4Th_3 . Après réaction nous obtenons :

1° Un culot inférieur rouge contenant du phosphore rouge, du thorium et un peu de phosphure ;

2° Une poudre grise qui semblait être du phosphore. Lavée au sulfure de carbone et à l'éther, séchée sur l'acide sulfurique elle donne à l'analyse :

Matière : 0,2753	ThO ₂ : 0,315	Th 0/0 : 100,57
------------------	--------------------------	-----------------

Nous n'avons par conséquent que du thorium contenant une trace de phosphore, trace qui est décelée en calcinant en tube fermé, il se forme un léger anneau de phosphore rouge.

En chauffant dans les mêmes conditions que précédemment des masses égales de thorium avec des masses croissantes de phosphore nous n'obtenons que des mélanges de phosphore rouge et de thorium sans formation de phosphure, même à 600°.

On peut donc conclure que le phosphore ne réagit pas sur le thorium.

De même en faisant agir de l'hydrogène phosphoré sur une solution aqueuse saturée de sulfate de thorium ou par action au rouge blanc de charbon de sucre sur le phosphate de thorium nous n'avons obtenu aucune trace de phosphure.

(Laboratoire de l'auteur, 112, rue de Dunkerque, Tourcoing.)

N° 25. — Action du phosphore blanc sur les sels de mercure ; par E. MONTIGNIE.

(3.12.1937.)

Le phosphore blanc agissant sur le mercure ou ses composés ne donne pas directement des phosphures. L'iodure mercurique en milieu sulfocarbouique donne l'iodophosphure jaune PHg_2I , et en présence de l'eau un composé non défini.

1° Nous avons signalé antérieurement (1). que le phosphore blanc réagissait sur l'oxyde mercurique jaune en présence d'eau en donnant de l'acide phosphorique et du mercure sans trace de phosphore comme le supposaient Braamcamp et Oliva (2) et Pelletier (3). Nous avons répété la même expérience en dissolvant le phosphore dans le sulfure de carbone et en maintenant l'oxyde de mercure en suspension dans l'eau, on obtient rapidement un dépôt de mercure et le liquide contient de l'acide phosphoreux, un peu d'acide phosphorique sans aucune trace de phosphore.

On constate ainsi qu'en présence d'une trace d'oxyde mercurique le phosphore blanc donne avec l'eau de l'acide phosphoreux :



2° Le chlorure mercurique donne un composé très instable, un chlorophosphure très oxydable facilement décomposé par les acides et les bases étendus ;

3° Le chlorure mercurieux est rapidement décomposé, on obtient un produit noir qui, après lavage au sulfure de carbone, à l'alcool et à l'éther se comporte comme un mélange de chlorure mercurieux,

(1) MONTIGNIE, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 459.

(2) BRAAMCAMP et OLIVA, *Ann. chim. phys.*, 1805, 54, 117.

(3) PELLETIER, *loc. cit.*, 1792, 14, 121.

de mercure, de traces de phosphore. Il présente une réaction très acide au tournesol, réaction due à la présence d'acide phosphorique retenu par adsorption (le chlorure mercurieux utilisé avait été préparé par voie humide). Frotté sur une pièce d'or, le mélange donne un amalgame blanc. indice de mercure libre ;

4° Le cyanure mercurique n'agit que tardivement en donnant du mercure, des acides cyanhydrique et phosphorique ;

5° Le chromate mercurique ne réagit que faiblement ; sous son influence le phosphore blanc décompose l'eau en donnant de l'acide phosphoreux et phosphorique ;

6° L'iodure de dimercuriammonium provenant de l'action de l'ammoniaque sur la solution alcaline d'iodomercurate de potassium est décomposé avec mise en liberté de mercure, la solution contient de l'iode et des traces d'acide phosphorique ;

7° Le sulfure mercurique rouge ne réagit pas ; le sulfure noir préparé par précipitation et séché à la température du laboratoire retient par adsorption une certaine quantité d'acide phosphorique comme l'indique l'analyse :

Matière : 0,2814 P_2O_5, Mg_2 : 0,023 P 0/0 : 2,27

mais il ne donne pas de sulfophosphore :

8° L'iodure mercurique en suspension dans le sulfure de carbone traité par le phosphore blanc donne une réaction très lente à la température du laboratoire.

Le sulfure de carbone se colore en jaune et au bout de 15 jours on recueille après évaporation un composé jaune répondant à la formule PHg_2I_2 à côté de beaucoup d'iodure mercurique inchangé. Ce composé a été signalé par Venturoli (4) qui l'a obtenu par l'action du phosphore sur l'iodure mercurique en milieu alcoolique.

Toute autre est la réaction de la solution sulfocarbonique de phosphore sur l'iodure en suspension dans l'eau ou sur une solution d'iodomercurate de potassium.

On obtient au bout de peu de temps un iodophosphore brun n'ayant pas de composition définie.

Bien stable à la lumière ce corps fournit à la calcination en tube formé un sublimé d'iodure mercurique, d'iode et un dégagement d'hydrogène phosphoré spontanément inflammable.

Matière : 0,060	IAg : 0,0306	I 0/0 : 30,44
0,1018	P_2O_5, Mg_2 : 0,0307	P 0/0 : 10,86
0,116	SHg : 0,072	Hg 0/0 : 53,50

Si on lave à l'eau on constate une perte très notable en phosphore et iode :

Matière : 0,2376	IAg : 0,150	I 0/0 : 33,36
0,3735	P_2O_5, Mg_2 : 0,076	P 0/0 : 5,67
0,3004	SHg : 0,140	Hg 0/0 : 60,23

c'est que le composé est facilement hydrolysé. L'eau bouillante

(4) VENTUROLI, *L'Orosi*, 1890, 13, 295, et *Jahresb.*, 1890, p. 633.

donne les acides iodhydrique et phosphorique et un résidu noir d'oxyde mercurieux mélangé de mercure.

La potasse ou le carbonate de potasse donnent à froid presque instantanément la même réaction.

(Laboratoire de l'auteur, 112, rue de Dunkerque, Tourcoing.)

N° 26. — Action du cyanogène sur l'oxyde mercurique ; par E. MONTIGNIE.

(3.12.1937.)

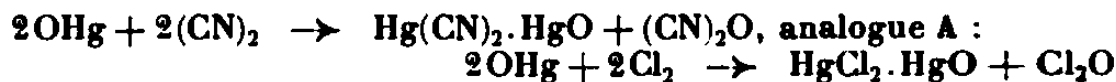
Contrairement aux halogènes, le cyanogène ne réagit pas sur l'oxyde mercurique.

Nous savons que le chlore agit sur l'oxyde mercurique en donnant dans des conditions bien déterminées l'anhydride hypochloreux Cl_2O , que le brome et l'iode donnent les bromures et iodures de mercure et avec des précautions particulières les composés HgOBr_2 , HgOI_2 étudiés ces derniers temps par M. Lemarchands (1) (2).

Il était intéressant pour compléter ces études de voir si l'action du cyanogène sur l'oxyde mercurique ne conduisait pas à la formation d'un nouveau composé $\text{HgO}(\text{CN})_2$, analogue à HgOBr_2 ou HgOI_2 :



ou à l'obtention de l'oxycyanogène $(\text{CN})_2\text{O}$:



Nous avons d'abord fait agir un excès de cyanogène sur l'oxyde mercurique.

Dans un ballon de 1 litre nous introduisons du cyanogène et 2 g. d'oxyde jaune bien sec, nous abandonnons 10 jours à l'obscurité. Nous ne constatons aucune réaction.

Un courant de cyanogène passant sur de l'oxyde mercurique sec à 15° ne donne rien. Si on chauffe OHg à 100° on constate d'abord une adsorption assez importante de cyanogène, mais pas de réaction, même après 1 h. de passage du gaz.

Une solution saturée à froid de cyanogène dans le tétrachlorure de carbone où la même solution maintenue à 30° pendant 1 h. ne réagit pas sur l'oxyde mercurique, alors que l'oxyde en présence d'eau est attaqué avec formation de cyanure et de cyanate de mercure.

Il est assez singulier de constater que le cyanogène qui possède tant d'affinités avec les halogènes ne réagit pas sur l'oxyde mercurique.

(1) M. LEMARCHANDS et M^{lle} D. SAUNIER, *Bull. Soc. Chim.* [5], 1935, 2, 1711.

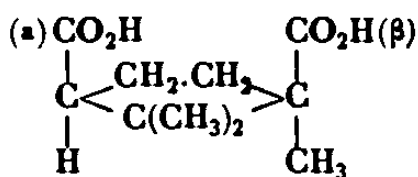
(2) M. LEMARCHANDS et PIERRON, *Bull. Soc. Chim.* [5], 1937, 4, 1773.

**N° 27. — Sur quelques N-alcoylamides camphoriques; par
MM. Paul GOISSEDET et Robert DESPOIS.**

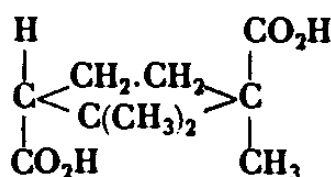
(10.12.1937.)

Le but de ce travail a été de faire connaître un certain nombre de diamides camphoriques N-substituées, principalement les tétrasubstituées, presque toutes dérivées de l'acide *cis-d*-camphorique. Pour préparer ces diamides, on ne peut pas partir des esters; on les obtient par action du chlorure de camphoryle sur les amines, ou par action d'un chlorure d'acide camphorique seulement une fois amidé sur une deuxième molécule d'amine. Dans le premier cas, on ne saurait avoir que des diamides substituées de la même façon en α et en β ; dans le second cas, comme la deuxième molécule d'amine peut différer de la première, on est maître d'obtenir des diamides non symétriques. Quinze diamides sont décrites ci-après. Leur préparation a été entreprise en vue de l'étude de leurs propriétés physiologiques.

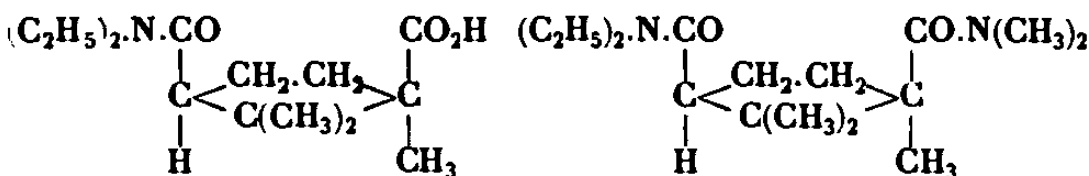
Pour préciser les dénominations des diverses substances dont il va être question, nous rappelons que les acides camphoriques présentent l'isomérisie *cis* et *trans*, et que chacun des isomères est susceptible d'exister sous les formes dextrogyre et lévogyre; en outre, les deux carboxyles y sont de valeur inégale, d'où les désignations d' α et de β qu'on leur attribue. Les schémas ci-dessous montrent les appellations qui découlent de ces considérations:



Un acide *cis*-camphorique.



Un acide *trans*-camphorique.



Diéthylamide α -acide- β -*cis*-camphorique.

Diéthylamide α -diméthylamide- β -*cis*-camphorique.

Pour préparer les diamides camphoriques, deux moyens se présentent à l'esprit: action des amines sur les esters camphoriques, ou sur les chlorures d'acides.

Le premier est inutilisable: si on prend le *cis-d*-camphorate de méthyle, par exemple, et si on le chauffe avec de la diéthylamine (sèche) en tube scellé, il faut atteindre 190-200° pendant 12 heures pour faire disparaître l'ester; à côté de petites quantités de corps neutres iocristallisables, on ne trouve que des acides: acide camphorique et diéthylamide- α acide- β *cis*-camphorique, la double substitution régulière n'ayant pas lieu.

Le second procédé, au contraire, est facilement réalisable. On peut, s'il s'agit d'amides dérivées d'une seule espèce d'amine, partir du double chlorure d'acide camphorique $C_8H_{14}(COCl)_2$ et si l'on veut employer deux amines différentes, partir d'une alcoylamide- α acide- β dont la fonction carboxylée encore libre est transformée en chlorure d'acide que l'on fait réagir sur une autre amine que celle déjà introduite. Si, dans ce cas, on prend la seconde amine identique à la première, on retrouve les diamides préparées avec le chlorure de camphoryle. Bien que ce soit presque évident, nous avons cependant tenu à nous en assurer, parce que, de même que le chlorure de camphoryle se modifie très aisément, de même les chlorures d'acides amides auraient pu aussi se transposer. Nous avons vérifié spécialement que le chlorure d'acide- β diéthylamide- α *cis-d*-camphorique donne bien régulièrement la tétraéthylamide *cis-d*-camphorique fusible à 130° par réaction avec la diéthylamine.

Emploi du chlorure de camphoryle. — Le chlorure de camphoryle nécessaire aux expériences ne doit pas être préparé comme l'a indiqué autrefois Moitessier (1), par chauffage de l'acide camphorique avec le pentachlorure de phosphore pendant 8 heures à 100° et distillation subséquente. Ce procédé fournit un mélange de chlorures *cis* et *trans*; Aschan (2) a même signalé que l'isomérisation se fait très probablement, non seulement pendant la chloruration, mais encore pendant la distillation. Bredt (3) ayant préparé régulièrement à partir de l'acide *l-trans* un chlorure *trans* en opérant à froid dans l'éther de pétrole et sans distiller, c'est ce procédé que nous avons choisi, non sans nous être convaincus que le procédé Moitessier était inutilisable: en effet, la diéthylamine réagissant sur le chlorure issu de l'acide *cis-d*-camphorique préparé suivant ses prescriptions, au lieu de fournir la *bis*-diéthylamide qui fond à 130° , avec $(\alpha)_D = +90^\circ$ donne une amide fus. à $60-62^\circ$, avec $(\alpha)_D = +51^\circ$, d'où l'on ne retire qu'après nombre de cristallisations répétées la diamide fus. à 130° .

Pour préparer le chlorure le moins isoméré possible, on met en suspension 20 g. d'acide *cis-d*-camphorique finement pulvérisé dans 100 cm^3 d'éther de pétrole bouillant au-dessous de 70° et on ajoute 42 g. de pentachlorure de phosphore à la température ordinaire; il se produit presque aussitôt un dégagement régulier de gaz chlorhydrique, sans élévation notable de température. Au bout d'une heure, on ajoute peu à peu 200 g. de glace pilée en agitant vivement pour décomposer l'oxychlorure de phosphore formé. Quand toute la glace est ajoutée, on agite encore cinq minutes, on décante la couche supérieure qu'on sèche sur 5 g. de sulfate de sodium anhydre. On emploie cette solution sans tarder.

On a opéré de même pour les acides *cis-l* et *trans-l*.

Pour faire une diamide, cette solution de chlorure d'acide (1 mol.) est coulée peu à peu, en agitant, dans une solution benzénique à

(1) MOITESSIER, C. R., 1861, 52, 871.

(2) O. ASCHAN, Olversigt Finska Vetenskaps-Societens Förhandlingar, t. 59, Cf., Chem. Zentralblatt, 1918, p. 953.

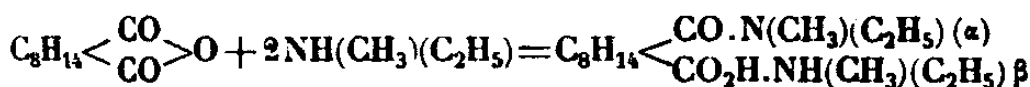
(3) BREDT, Ber., 1912, 45, 1484.

1/10 environ de l'amine choisie (un peu plus de 4 mol.) en maintenant la température vers $+5^{\circ}$. On laisse ensuite réchauffer, on filtre le chlorhydrate de l'amine formé abondamment et distille le benzène au bain-marie. Le résidu est repris par l'éther en filtrant; on lave la solution étherée à l'eau; on la sèche sur sulfate de sodium anhydre et la concentre; souvent l'amide cristallise; on peut la distiller aussi: c'est d'ailleurs nécessaire pour les amides liquides.

Cette marche a été suivie pour les diamides tétralcylées suivantes:

Bis-diméthylamide.	Bis-dibutylamide.	} de l'acide cis- <i>d</i> -camphorique.
Bis-méthylethylamide.	Bis-diisocamylamide.	
Bis-diéthylamide.		
Bis-diéthylamide de l'acide cis- <i>l</i> -camphorique.		
Bis-diéthylamide de l'acide trans- <i>l</i> -camphorique.		

Emploi d'un chlorure d'acide- β dialcylamide- α . — La préparation de tels chlorures est subordonnée préalablement à celle de l'acide- β amide- α . Avant nos recherches, on ne connaissait que les acides- β diméthylamide et diéthylamide- α cis-*d*-camphoriques; Auwers et Schnell (4) obtinrent le premier par action de l'anhydride camphorique sur la diméthylamine en solution aqueuse; Freylon (5) obtint le second en employant la diéthylamine anhydre en tube scellé. La méthode d'Auwers et Schnell étant plus commode, c'est elle que nous avons appliquée. Voici un exemple concernant la préparation de la méthyléthylamide- α acide- β cis-*d*-camphorique basée sur la réaction:



A une solution de 35 g. de méthyléthylamide dans 80 g. d'eau, on ajoute 40 g. d'anhydride camphorique pulvérisé (l'amine est en excès). En agitant, il y a échauffement et réaction vive, l'anhydride passe en solution; on termine la réaction en chauffant 1/2 heure au bain-marie bouillant. Après refroidissement, on ajoute 200 g. d'eau et précipite l'amide par 30 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Le précipité filtré et lavé à l'eau est redissous dans 400 cm³ de solution de carbonate de sodium à 10 0/0. On filtre et précipite par 60 cm³ d'acide chlorhydrique concentré; on essore en lavant abondamment à l'eau. On fait cristalliser dans l'acétate d'éthyle. On obtient ainsi de beaux cristaux incolores correspondant à la formule C₁₃H₂₃O₃N; N trouvé: 5,83 au lieu de 6 0/0.

La transformation en chlorure d'acide s'effectue en chauffant à reflux au bain-marie l'amide acide avec le double de son poids de chlorure de thionyle, soit un excès assez considérable. La réaction terminée, on ajoute un poids de benzène sec égal à deux fois celui des matières réagissantes; il se forme deux couches. En refroidissant et agitant, la couche inférieure cristallise, on filtre rapide-

(4) AUWERS et SCHNELL, *Ber.*, 1893, 26, 1524.

(5) FREYLON, *Ann. Chim. Phys.*, 1908 (8), 15, 282.

ment et lave au benzène sec. Cette préparation a porté sur les dérivés diméthylamidé, diéthylamidé, et méthyléthylamidé.

Le chlorure d'acide obtenu est utilisé immédiatement sans le sécher de son benzène, car il est sensible à l'humidité. Par exemple, celui qui provenait de 35 g. de diméthylamide- α acide- β *cis-d*-camphorique fut ajouté peu à peu en 5 ou 6 fois, à 38 g. de diéthylamine en solution dans 250 cm³ de benzène contenus dans un ballon refroidi par de l'eau glacée et muni d'un agitateur; les additions sont telles qu'on ne dépasse pas 15°. On agite encore 2 heures après la dernière addition. On ajoute ensuite 150 cm³ de soude 7 N. environ (2 vol. lessive à 36° et 1 vol. d'eau). On agite, décante la solution benzénique qu'on lave avec encore un peu de soude, puis sèche sur du sulfate de sodium anhydre. On chasse le benzène et l'excès de diéthylamine au bain-marie. Le résidu est distillé dans le vide. Dans ce cas particulier, on obtiendra ainsi la diméthylamide- α diéthylamide- β *cis-d*-camphorique sous forme d'une huile épaisse et incolore, se prenant en masse par le refroidissement. Analyse : N trouvé : 9,75, au lieu de 9,93 0/0, pour C₁₆H₁₃O₂N₂.

On a préparé ainsi six dérivés tétrasubstitués et deux dérivés trisubstitués de l'amide *cis-d*-camphorique.

Méthyléthylamide- α diméthylamide- β .
Diméthylamide- α diéthylamide- β .
Méthyléthylamide- α diéthylamide- β .
Diéthylamide- α méthylamide- β .

Diméthylamide- α méthyléthylamide- β .
Diéthylamide- α diéthylamide- β .
Diéthylamide- α méthylamide- β .
Diéthylamide- α éthylamide- β .

Tous ces corps, aussi bien que les amides symétriques ont donné des dosages d'azote tout à fait corrects.

Propriétés : Les alcoylamides camphoriques sont des corps incolores, solides pour la plupart; toutefois, la méthyléthylamide- α diéthylamide- β , la tétrabutylidiamide, la tétraisoamyldiamide et la diéthylamide- α éthylamide- β sont restées liquides. Elles distillent sans décomposition sous bon vide (on a opéré entre 1 et 5 mm.). Les premiers termes *cis-d*-camphoriques : tétraméthylé, *bis*-méthyléthylé; diméthylé- α et diéthylé- β et son réciproque diéthylé- α diméthylé- β ; diméthylé- α méthyléthylé- β et son réciproque méthyléthylé- α diméthylé- β sont très solubles dans l'eau; les homologues supérieurs y sont peu ou pas solubles. On a noté que les solutions aqueuses à 10 0/0 des amides diméthyl- α diéthyl- β et diéthyl- α diméthyl- β se troublent par un léger chauffage, vers 37°.

Les solvants organiques, à part l'éther de pétrole, dissolvent très aisément toutes ces amides; la *bis*-diéthylamide *trans-l*-camphorique s'est montrée plus soluble dans l'éther de pétrole que son isomère *cis-d*-camphorique.

Dans le tableau ci-dessous, nous rassemblons quelques autres propriétés des corps préparés : point de fusion, d'ébullition, pouvoir rotatoire, celui-ci étant pris uniformément à la concentration de 5 0/0 dans l'alcool absolu.

On voit que les pouvoirs rotatoires moléculaires des amides tétrasubstituées de C₁₄ à C₁₈ ne s'éloignent guère de 280° pour la série *cis*, mais diminuent avec les termes supérieurs. Les amides trisubstituées ont un pouvoir rotatoire moléculaire nettement inférieur.

Acide de départ	Formule brute de l'amide	Nature des substituants dans $C_7H_{14}(CO-)_2$		P. F. (en deg.)	Ebull. (deg. mm.)	$(\alpha)_D$ (en deg.)	$(M)_D$ (en deg.)
		α	β				
d-cis	$C_{14}H_{28}O_2N_2$	$N(CH_3)_2$	$N(CH_3)_2$	01	172/2	+ 109	276,8
"	$C_{14}H_{28}O_2N_2$	$N(CH_3)(C_2H_5)$	$N(CH_3)_2$	74	181/2	+ 105,8	283,5
"	$C_{14}H_{28}O_2N_2$	$N(CH_3)_2$	$N(CH_3)(C_2H_5)$	54-55	182/2	+ 103,3	276,8
"	$C_{14}H_{28}O_2N_2$	$N(CH_3)_2$	$N(C_2H_5)_2$	41-42	187/3	+ 95	267,9
"	$C_{14}H_{28}O_2N_2$	$N(C_2H_5)_2$	$N(CH_3)_2$	56	173/2	+ 99,7	281,1
"	$C_{14}H_{28}O_2N_2$	$N(CH_3)(C_2H_5)$	$N(CH_3)(C_2H_5)$	61	179/2	+ 94,5	266,5
"	$C_{17}H_{32}O_2N_2$	$N(CH_3)(C_2H_5)$	$N(C_2H_5)_2$	liq.	182/2	+ 91,6	280
"	$C_{17}H_{32}O_2N_2$	$N(C_2H_5)_2$	$N(CH_3)(C_2H_5)$	86	183/2	+ 92,5	273,8
d ou l-cis	$C_{14}H_{24}O_2N_2$	$N(C_2H_5)_2$	$N(C_2H_5)_2$	130	190/5	+ 90	279
l-trans	$C_{14}H_{24}O_2N_2$	$N(C_2H_5)_2$	$N(C_2H_5)_2$	80	"	+ 17,1	53
d-cis	$C_{20}H_{30}O_2N_2$	$N(C_2H_5)_2$	$N(C_2H_5)_2$	liq.	222/1	+ 48,6	205,1
d-cis	$C_{20}H_{30}O_2N_2$	$N(C_2H_5)_2$	$N(C_2H_5)_2$	liq.	232/1,5	+ 35,8	171,1
d-cis	$C_{13}H_{26}O_2N_2$	$N(C_2H_5)_2$	$NH(CH_3)$	117	"	+ 36,4	97,5
d-cis	$C_{13}H_{26}O_2N_2$	$N(C_2H_5)_2$	$NH(C_2H_5)$	liq.	185/2,5	+ 30,5	86
d-cis	$C_{13}H_{26}O_2N$	$N(CH_3)(C_2H_5)$	OH	178	"	+ 26,4	63,6

Toutes les amides tétrasubstituées jouissent de propriétés analeptiques respiratoires et circulatoires plus ou moins marquées qui trouvent leur maximum dans les dérivés éthylés : les amides trisubstituées en sont dépourvues ; un travail du Dr. Halpern, à ce sujet, sera publié dans un autre *Recueil*. C'est d'ailleurs dans le but d'étudier ces propriétés et de rechercher le corps le plus actif ou le plus maniable que cette série importante d'amides a été préparée.

(Vitry. Laboratoire de la Société des Usines Chimiques, Rhône-Poulenc.)

N° 28. — La constitution du sel de Streng ; par R. CHARONNAT.

Pli cacheté N° 686 du 12 juillet 1935.

(14.12.1937.)

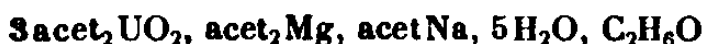
Le sel de Streng préconisé par Blanchetière pour le dosage du Na est composé d'acétate d'uranyle, d'acétate de magnésium, d'acétate de sodium et d'eau dans les proportions :



E. Kahane a indiqué une formule pratique de réactif précipitant, riche en alcool, et attribue au précipité la constitution



Il est assez surprenant qu'un sel cristallise avec 6 H_2O dans de l'eau et 8 H_2O dans un liquide riche en alcool. En vérité le sel de Kahane contient de l'alcool et de l'eau selon la formule



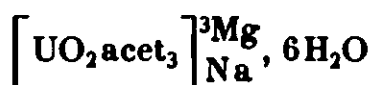
ce qui entraîne une légère modification du coefficient analytique.

Les formules ci-dessus ne font qu'enregistrer des résultats analytiques et ne représentent d'aucune façon les propriétés physiques et chimiques du sel, en particulier sa symétrie, l'extrême stabilité de l'eau qui n'est éliminée qu'au-dessus de 200°.

Le premier, pour ne pas dire le seul auteur qui se soit préoccupé d'une formule de constitution est Wyrouboff en 1901; il a fait remarquer que le sel résulte de la simple addition d'acide et de base sans élimination d'eau mais ceci ne nous apprend pas grand'chose.



J'ai d'abord essayé de vérifier si le sel de Streng était la combinaison magnésio-sodique d'un acide trimère



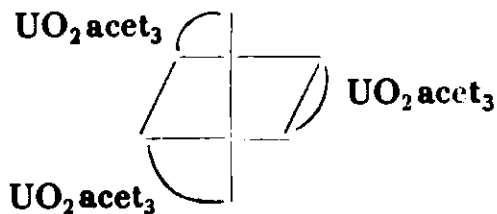
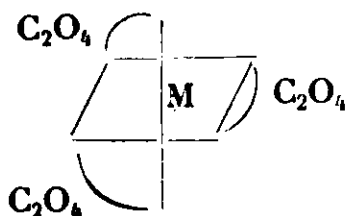
dont le sel trisodique serait le sel bien connu de Duflos.



J'ai examiné les conditions dans lesquelles on passe de l'un à l'autre; il n'y a aucune évidence pour que le sel sodique ait un acide trimère. La formule ci-dessus du sel de Streng explique mal la très haute symétrie (ternaire) que le sel prend par chauffage modéré selon Wyrouboff. Plus vraisemblable est la formule dans



laquelle le magnésium est un atome central hexacoordonné, le radical acide UO_2 acét.₃, un groupe dicoordinant, bien complexe ayant la symétrie des métallotrioxalates, c'est-à-dire celle d'un rhomboèdre.



Les expériences entreprises l'an dernier pour essayer de dédoubler un tel ion magnésium-triuranyltriacétate n'ont pas réussi.

Avec Clément Duval et par la méthode qu'il a exposée récemment (*C. R.*, 1935, 200, 2175) j'ai pu montrer que l'uranium et le magnésium se rendent simultanément à l'anode, font donc partie de l'anion, le sodium seul allant à la cathode. Nous nous sommes servis d'une solution saturée de sel de Streng dans de l'eau contenant assez d'acide acétique pour empêcher l'hydrolyse; le liquide au-dessus des robinets était constitué par de l'eau contenant 10 0/0 d'acide acétique et 10 0/0 de ClK, la solution étudiée a été soumise

6 heures à une tension de 110 volts. L'uranium a été mis en évidence par le précipité de phosphate d'urane en milieu acétique et le magnésium dans l'eau mère, rendue ammoniacale, par le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien.

L'observation qui vient d'être faite démontre donc la formule proposée d'un ion complexe magnésien ; il faut abandonner la notion d'acétate triple qui n'est valable que dans le cas où l'hydrolyse a démolì le sel en question ; il suffit de très peu d'acide acétique (N/60) pour empêcher cette hydrolyse à 100°.

Les molécules d'eau doivent faire partie également de l'ion complexe, par exemple :



mais nous n'avons pas encore d'indications expérimentales permettant de les situer avec certitude.

Les mêmes considérations s'appliquent probablement aux sels analogues de Zn, Ni, Mn, Cu, Cd et nous cherchons parmi eux le plus résistant afin de le dédoubler en antipodes optiques.

N° 29. — Action de quelques organomagnésiens mixtes sur la semicarbazone de la diméthylbutylacétophénone ; par M^{re} Dinah BIQUARD.

(8.12.1937.)

Comme suite à un travail précédent l'auteur étudie l'action des organomagnésiens mixtes R.Mg.X sur la semicarbazone de la diméthylbutylacétophénone.

L'action du Br.Mg.C₆H₅ sur cette semicarbazone a fourni un certain nombre de produits parmi lesquels ont été identifiés : la diméthyl-4.4-octanone-3 (rendement 40 0/0) ; le benzène (en quantité correspondante à l'octanone) et la propiophénone (en faible quantité).

Ces résultats sont comparés à ceux obtenus dans le cas des semicarbazones de l'acétophénone et du benzaldéhyde.

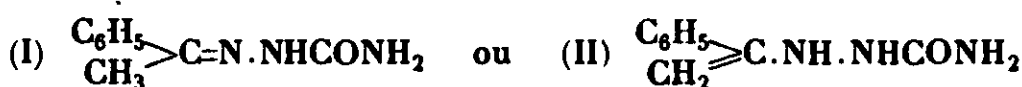
Les recherches que j'ai effectuées concernant l'action des organomagnésiens mixtes sur certaines semicarbazones ont été entreprises à la suite d'une étude de M^{re} Ramart sur l'absorption des semicarbazones.

Les différences importantes observées, entre les spectres d'une part des semicarbazones des monoalcoylacétophénones et d'autre part des trialcoylacétophénones, doivent correspondre à des variations de structure et de propriétés chimiques entre ces deux séries de corps.

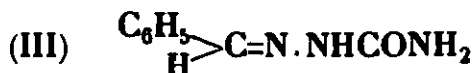
Afin de préciser, par une étude chimique, ces différences de structure, révélées par l'absorption, j'ai entrepris des recherches sur le comportement de ces substances vis-à-vis des dérivés organomagnésiens mixtes.

A cette fin les termes suivants avaient été choisis :

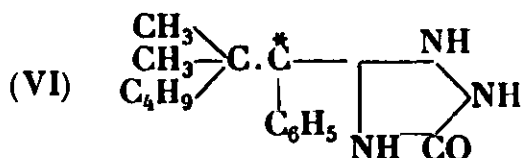
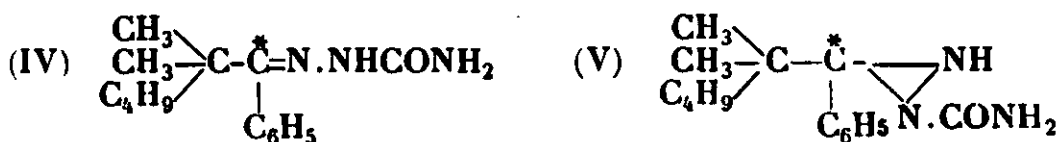
1° Semicarbazone de l'acétophénone correspondant au point de vue absorption à la forme « absorbante » (présence de deux atomes doublement liés dans le groupe fonctionnel) :



2° Semicarbazone du benzaldéhyde de forme « absorbante », mais ayant nécessairement la structure (III) analogue à (I) :



3° Semicarbazone de la diméthylbutylacétophénone dont l'absorption correspond à la forme « transparente ». L'absence de couplage entre le radical aromatique et le groupe fonctionnel (l'absorption de ce corps correspond en effet à celle d'un composé dans lequel l'atome de carbone $\overset{*}{\text{C}}$ serait saturé) peut être attribuée soit au fait que la semicarbazone possède l'une ou l'autre des structures (V) ou (VI), soit encore à l'existence d'une déformation des angles valentiels dans la structure (IV).



Les résultats obtenus en ce qui concerne les semicarbazones de l'acétophénone (1) et du benzaldéhyde (2) confirment les conclusions tirées des spectres d'absorption et s'accordent plus particulièrement avec la structure (II) pour l'acétophénone et avec la structure (III) pour le benzaldéhyde.

L'étude de l'action des organomagnésiens sur la semicarbazone de la diméthylbutylacétophénone fait l'objet de ce mémoire. Les produits obtenus, en traitant ce composé par le réactif de Grignard, peuvent s'expliquer également en admettant soit la forme classique de Hantzsch et Werner (IV) soit les structures cycliques (V) et (VI). Dans le premier cas, l'absorption anormale de cette substance ne pourrait s'interpréter que par une déformation des angles valentiels, phénomène qui a été mis récemment en évidence par M^{me} Ramart (3) au moyen de mesures spectrales.

(1) M^{me} D. Biquard, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 656.

(2) M^{me} D. Biquard, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 666.

(3) M^{me} Ramart, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 738.

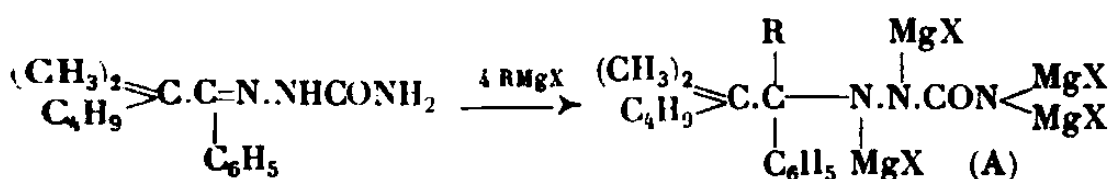
En condensant le bromure d'éthylmagnésium avec la semicarbazone de la diméthylbutylacétophénone, j'ai obtenu un certain nombre de produits parmi lesquels j'ai pu identifier les substances suivantes :

1° La diméthyl-4.4-octanone-3 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} \text{C-CO-C}_2\text{H}_5$ (rendement 40 0/0);

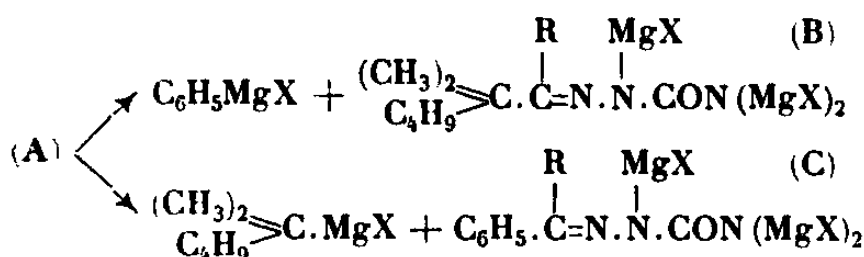
2° Le benzène ;

3° La propiophénone $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ en faible quantité.

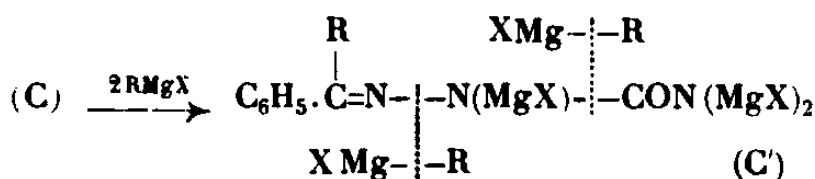
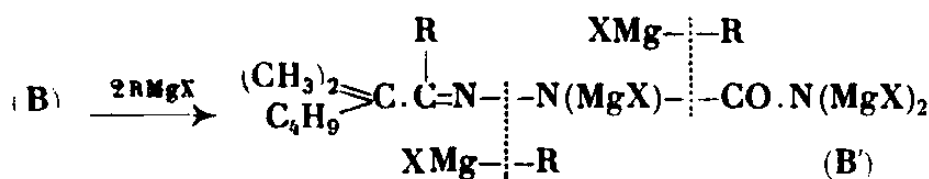
Ces résultats peuvent s'expliquer en admettant que trois molécules de magnésiens $\text{R} \cdot \text{Mg} \cdot \text{X}$ (4) réagissent à la manière ordinaire avec les H mobiles présents dans la semicarbazone et qu'une quatrième molécule s'additionne sur la double liaison :



Le complexe (A) ainsi formé se scinde de deux manières ; il donne d'une part le composé (B) et l'halogénure de phénylmagnésium et d'autre part (en faible proportion) il fournit le produit (C) et l'halogénure de diméthylpentylmagnésium.

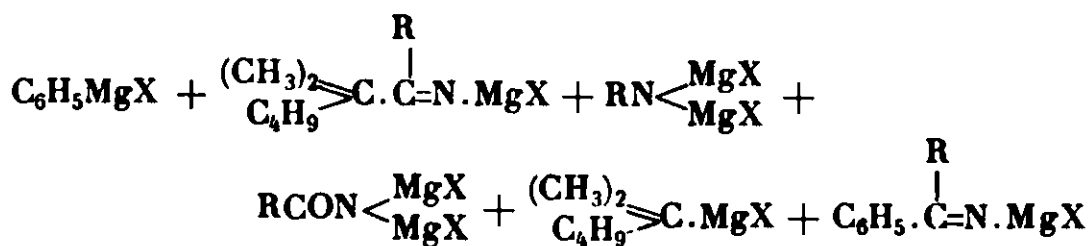


Les combinaisons (B) et (C), en présence d'un excès de magnésien, subissent une scission selon (B') et (C') :

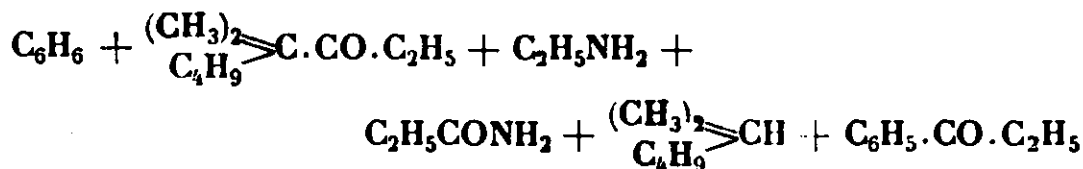


Finalement le mélange contient à la fin de la réaction les substances suivantes :

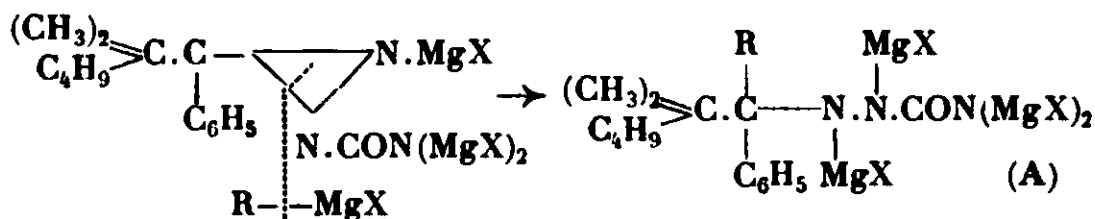
(4) R et X représentent respectivement C_4H_9 et Br.



Par hydrolyse, ces divers composés donnent, lorsque R représente C_2H_5 :



Si nous utilisons une formule cyclique, nous nous trouvons ramenés au cas précédent en supposant la rupture du cycle par fixation d'une molécule d'organomagnésien. En prenant, par exemple, pour la semicarbazone la structure (V) nous aurons :



Parmi les produits impliqués par ce mécanisme, l'amide n'a pu être caractérisée que dans le cas où R est un radical butyle ; l'éthylamine et le 2-méthylhexane n'ont pu être isolés.

En résumé, j'ai identifié les deux cétones et le benzène ainsi que l'amide dans le cas particulier où R est un radical butyle. D'autre part, la structure d'un certain nombre d'autres produits obtenus au cours de cette étude n'a pu être déterminée étant données les difficultés d'obtention et la complexité de ces substances. Enfin la quantité importante de résines formées au cours de ces condensations indiquerait que, pour expliquer les résultats obtenus, il faille tenir compte de réactions secondaires complexes.

Les résultats obtenus avec les trois semicarbazones étudiées montrent qu'il y a eu addition d'une molécule d'organomagnésien sur la double liaison $\text{C}=\text{N}$ pour les semicarbazones du benzaldéhyde et de la diméthylbutylacétophénone, composés pour lesquels une migration de cette double liaison est impossible. Au contraire, avec la semicarbazone de l'acétophénone pour laquelle on peut envisager l'isomérisation :



il n'y a pas eu d'addition.

Il est intéressant de rapprocher ces faits de ce qui a été observé dans l'étude de l'action des organomagnésiens mixtes sur les phénylhydrazones des aldéhydes aromatiques (5) et des cétones (6) pour lesquelles il n'y a addition d'organomagnésien sur la double liaison C=N que lorsque la migration de celle-ci est impossible.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

La condensation du BrMgC_2H_5 avec la semicarbazone de la diméthylbutylacétophénone a été réalisée comme à l'ordinaire (1) (2) : le bromure d'éthylmagnésium (10 molécules) est condensé en solution étherée avec la semicarbazone (1 molécule) laquelle est ajoutée peu à peu à l'état solide. Au cours de cette condensation, il se produit un dégagement gazeux qui correspond à un peu plus de 3 H mobiles. Après 12 heures de chauffage à reflux, on élève la température de la réaction en ajoutant du benzène anhydre et l'on chauffe au réfrigérant descendant environ 2 heures. La combinaison magnésienne restante est alors décomposée en la projetant sur un mélange de glace et de chlorure d'ammonium. J'ai opéré sur 1/5 de molécule de semicarbazone.

Les produits de la réaction sont épuisés à l'éther. En lavant la solution étherée, qui renferme encore du benzène, avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 200/0, il se forme trois couches dans le décanteur : une couche étherée, une couche intermédiaire insoluble dans l'éther et dans l'eau, et une couche aqueuse. Ces trois couches ont été traitées séparément :

1° *La couche étherée*, qui ne contient plus de produits basiques, est lavée avec une solution de CO_3Na_2 . Après dessiccation, les solvants sont distillés au bain-marie.

Par fractionnement sous pression réduite on isole 2 g. d'un liquide de P. Eb₁₅ : 103° qui a été identifié à la propiophénone (semicarbazone P. F. 175°). La distillation ne peut être continuée par suite de décomposition. Le résidu, constitué en majeure partie d'une assez grande quantité de résines, est additionné de benzène et d'éther de pétrole ; au bout de plusieurs jours, on sépare par filtration un produit solide blanc (3 g.) que l'on purifie par des cristallisations dans un mélange d'alcool et d'éther.

Ce produit incolore est insoluble dans le benzène, l'éther, l'éther de pétrole, très soluble dans l'alcool et soluble dans l'eau bouillante ; P. F. 217°.

Analyse.	Trouvé	C 60,44	H 8,28	N 19,17	Cl 11,90	(7)	
	Calculé pour $(\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Cl})_x$	60,66	8,49	18,87	11,96		
Microcryoscopie.	Trouvé	1006;	941				
	Calculé pour $(\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Cl})_2$	889,5					

(5) Panos Grammaticakis, *C. R.*, 1936, 202, 1289.

(6) Panos Grammaticakis, *C. R.*, 1937, 204, 502.

(7) Le chlore fixé dans la molécule provient de l'acide chlorhydrique employé pour extraire les produits de la réaction car une opération effectuée en décomposant sur de la glace sans chlorure d'ammonium a donné le même dérivé halogéné.

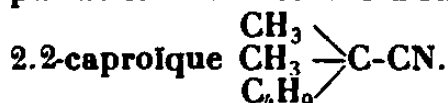
Cette substance étant dissoute dans l'eau bouillante, l'addition d'une solution aqueuse de soude à 5 0/0 donne un précipité que l'on purifie par des cristallisations dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole. Il se présente sous forme d'aiguilles blanches et soyeuses; il ne contient pas d'halogène, est insoluble dans l'éther de pétrole, très soluble dans le benzène, l'éther et peu soluble dans l'eau bouillante; P. F. 130°;

Analyse.	Trouvé	C 70,38	H 9,03	N 20,95
	Calculé pour $(C_8H_9N)_x$	70,60	8,83	20,60
Microcryoscopie.	Trouvé	272		
	Calculé pour $(C_8H_9N)_4$	272		

2° *La couche aqueuse* contient en solution les produits basiques sous forme de chlorhydrate. Après avoir alcalinisé par CO_3Na_2 on obtient par traitement habituel 6 g. d'un liquide incolore de P. Eb₁₂: 76-77°. Insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré et dilué, il donne une semicarbazone qui cristallise sous forme de belles aiguilles dans un mélange d'alcool et d'eau; P. F. 133°.

Analyse (Dumas).	Trouvé	N 19,86
	Calculé pour $C_{10}H_{21}ON_2$	N 19,72

Cette semicarbazone est identique au produit obtenu par action d'un mélange de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium sur la diméthyl-1.4-octanone-3, préparée synthétiquement par action du bromure d'éthyle magnésium sur le nitrile diméthyl-



De ceci il faut conclure que les 6 grammes de diméthyl-4.4-octanone-3 qui ont été isolés des produits de la réaction étaient primitivement sous forme de cétimine.

3° *La couche intermédiaire* se compose d'un produit insoluble dans une solution aqueuse chlorhydrique et dans l'éther ou le benzène. Abandonnée au contact d'éther et d'acide chlorhydrique, cette couche se dissocie après plusieurs heures. La solution étherée lavée au carbonate de sodium et desséchée sur du sulfate de sodium donne par distillation 7 g. d'un liquide de P. Eb₁₂: 76-77° qui fournit une semicarbazone bien cristallisée de P. F. 133°; cette semicarbazone a été identifiée à celle de la diméthyl-4.4-octanone-3.

L'existence de cette troisième couche s'expliquerait donc par la faible solubilité du chlorhydrate de cétimine dans l'acide chlorhydrique.

En résumé, par action du $BrMgC_2H_5$ sur 54 g. de semicarbazone de la diméthylbutylacétophénone dans les conditions décrites, j'ai obtenu, en dehors d'une quantité appréciable de résines:

- 1° 13 g. de diméthyl-4.4-octanone-3;
- 2° 2 g. de propiophénone;
- 3° 3 g. d'un produit halogéné répondant très probablement à la formule brute $(C_{15}H_{25}N_4Cl)_3$.

Lorsque j'ai remplacé dans la condensation, le bromure d'éthyle par le chlorure de butyle, et contrairement à ce que l'on aurait pu penser, je n'ai pas obtenu de diméthyl-6.6-décanone-5.

Parmi les produits de la réaction j'ai pu isoler de petites quantités de valérophénone (P. Eb₁₇ : 130°; semicarbazone P. F. 164°) et de valéramide (P. F. 106°) et un solide blanc cristallisé de P. F. 170-180° comparable au composé halogéné obtenu dans le cas où l'on utilise le bromure d'éthyle (8).

Analyse.	Trouvé	C 57,71	H 8,14	N 18,82	Cl 10,77
	Calculé pour C ₂₃ H ₃₃ O ₃ N ₂ Cl ₂	57,70	7,96	18,90	10,66
Microcryoscopie.	Trouvé	293; 340			
	Calculé pour (C ₂₃ H ₃₃ O ₃ N ₂ Cl ₂) ^{1/2}	333			

Le mécanisme invoqué précédemment pour expliquer l'obtention de la diméthyl-4.4-octanone-3 et de la propiophénone implique la formation de propionamide, d'éthylamine, de méthyl-2-hexane et de benzène.

J'ai indiqué que l'amide n'a été identifiée que dans le cas où j'ai employé le chlorure de butyle, peut-être parce que la valéramide ainsi obtenue est beaucoup moins soluble dans l'eau que la propionamide.

Pour mettre en évidence l'éthylamine, j'ai recueilli, dans de l'éther anhydre saturé de gaz chlorhydrique, les gaz provenant de la décomposition du complexe magnésien par addition d'eau; mes essais ont été négatifs.

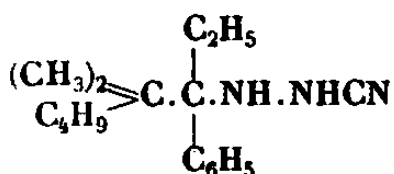
Le 2-méthyl-hexane n'a pas été identifié; il ne doit d'ailleurs se trouver qu'en petite quantité dans la réaction (1,5 g.) et son point d'ébullition (89°) est très voisin de celui du benzène employé comme solvant.

Pour mettre en évidence la *formation de benzène* au cours de la condensation il fallait nécessairement ne plus employer le benzène comme solvant. J'ai tout d'abord tenté de faire la condensation au sein de l'éther seul. Après avoir chauffé 12 heures à reflux on décompose les produits de la réaction en les versant sur un mélange de glace et de chlorure d'ammonium. Les résultats ont été différents de ceux obtenus précédemment. La réaction est incomplète et on récupère de 6 à 14 0/0 de matière première. J'ai pu isoler en outre deux produits cristallisés:

1° Un produit basique (P. Eb_{0,2} : 165°; P. F. 43°) qui a été purifié par des cristallisations dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole :

Analyse.	Trouvé	C 74,8	H 10,06	N 15,33
	Calculé C ₁₇ H ₂₇ N ₃	74,7	9,90	15,40

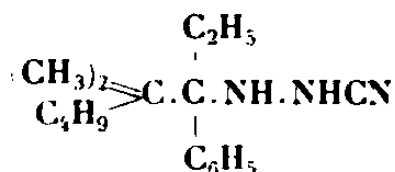
produit auquel on avait pensé attribuer la formule développée :



(8) Ce produit donne également, en solution dans l'eau bouillante et après addition de HONa, le même composé cristallisé de P. F. 132, auquel l'analyse assigne la formule (C₆H₆N)₄ obtenu lorsque l'on emploie le bromure d'éthyle.

qui correspondrait à la fixation d'une molécule de $\text{Br.Mg.C}_2\text{H}_5$ sur la double liaison $\text{C}=\text{N}$ et déshydratation, par analogie à ce qui avait été observé dans le cas de la condensation du $\text{Br.Mg.C}_2\text{H}_5$ sur la semicarbazone de l'acétophénone (9).

Traité par l'anhydride acétique ce composé donne, avec un très faible rendement, un produit blanc cristallisé de P. F. 89° , qui soumis à l'analyse a donné des résultats qui ne correspondent pas à la formation d'un dérivé acétylé de :



Analyse.	Trouvé	C 50,73	H 8,18	N 10,72
	Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$	50,60	8,05	10,72

2° Un produit cristallisé (P. F. 82° ; P. Eb._{0,2} : 195°) qui se présente sous forme de très beaux cristaux que l'on purifie dans l'alcool.

Analyse.	Trouvé	C 79,1	H 9,80	N 11,48
	Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3$	78,9	9,60	11,50

Microcryoscopie.	Trouvé	359 ; 374
	Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3$	365

Cette condensation au sein de l'éther n'ayant pas donné de résultats comparables à ceux obtenus précédemment, très certainement à cause de la température plus basse à laquelle a été réalisée cette réaction (température d'ébullition de l'éther), j'ai décelé la formation de benzène en opérant de la façon suivante (10) :

La condensation est réalisée en utilisant comme solvant, avec l'éther, l'oxyde d'isoamyle (P. Eb. : 170°) à la place du benzène, mais les conditions de température de la réaction restent les mêmes (bain-marie bouillant). Après chauffage en solution étherée au réfrigérant à reflux on ajoute 1 kg. d'oxyde d'isoamyle et l'on chauffe environ 2 heures au bain-marie avec réfrigérant descendant. Après refroidissement, on décompose en versant sur un mélange de glace et de chlorure d'ammonium. La solution des produits de la réaction dans l'oxyde d'isoamyle est séchée sur du sulfate de sodium anhydre et le tout est soumis à une distillation fractionnée jusqu'à 140° afin d'isoler la fraction dans laquelle pourrait se trouver le benzène formé au cours de la condensation. On sépare ainsi les fractions suivantes :

1° Jusqu'à 65° ; 2° $65-90^\circ$ (8 à 9 g.) ; 3° $90-140^\circ$.

Le benzène est alors recherché dans la 2° fraction suivant la

(9) D. Biquard, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 656.

(10) J'ai également tenté de déceler la formation intermédiaire de $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ en ajoutant du chlorure d'acétyle au complexe magnésien préparé comme à l'ordinaire au sein du mélange éther-benzène. Dans ces conditions je pensais obtenir le α,α -dipbényléthylène qui aurait fourni, par oxydation permanganique, la benzophénone. Je n'ai pas pu déceler de benzophénone.

méthode indiquée par Hofman (11), méthode au cyanure de nickel ammoniacal spécifique pour le benzène : j'ai ainsi obtenu le précipité caractéristique blanc-bleu.

Un deuxième procédé d'identification du benzène a été utilisé : transformation du benzène en aniline (12) et caractérisation de l'aniline par la réaction à l'indophénol (13) ; de cette manière, j'ai obtenu la coloration pourpre-violette caractéristique de l'aniline. Je noterai d'ailleurs que dans la transformation du benzène en aniline s'est manifestée intermédiairement l'odeur très nette du nitrobenzène.

Par conséquent du benzène s'est formé lors de la condensation et en quantité correspondante à celle de la diméthyl-4.4-octanone-3.

(Laboratoire de Chimie organique à la Sorbonne.)

BIBLIOGRAPHIE

Gmelina Handbuch der anorganischen Chemie. VIII, publié par la *Société chimique allemande*; Verlag Chemie G. m. b. H. Berlin. — *Potassium. N° d'ordre 22*; III^e fascicule (26 × 18), 1937, p. 515 à 804. Ce fascicule est consacré entièrement aux composés du potassium avec le brome, l'iode, le soufre, le sélénium et le tellure. La bibliographie est arrêtée au mois d'avril 1937.

Magnésium. N° d'ordre 27, Partie A; I^{er} fascicule (26 × 18) 156 pages, 1937. — Résumé clair de toute la littérature, parue jusqu'au mois d'avril 1937, sur l'historique, l'état naturel, les méthodes de préparation (électrochimiques et chimiques) et la purification du magnésium.

Le II^e fascicule (26 × 18) pages 157 à 372, 1937, est consacré, aux propriétés physiques de Mg. Il contient aussi un exposé complet des travaux parus sur la formation des isotopes du magnésium (23, 24, 25, 26 et 27) par bombardement des noyaux de Na, Mg et Al avec des deutons, protons, neutrons et particules α . Une large part est également réservée aux transmutations du noyau de Mg en noyaux de Al, Si, Na et Ne. Dans le même fascicule sont également exposées toutes nos connaissances actuelles sur le comportement électrochimique, chimique et les propriétés analytiques du magnésium. La bibliographie est arrêtée au mois de mai 1937.

Alliages du magnésium. Recueil de brevets. Partie A (26 × 18), 192 pages, 1937. Prix 20 R. M. — Les alliages sont classés par

(11) HOFMANN, *Ber.*, 1903, 36, 1149; *Ber.*, 1906, 39, 339.

(12) HOFMANN A., 1845, 56, 202. — JACKSON, *Chemist. Analyst.*, 1929, 18, III, 1929, p. 15.

(13) RUNOE, A. *Phys.*, 1833, 31, 65, 513. — RASCHIG, *Z. ang.*, 1907, 20, 2065. — ROSENTHALER, *Arch.*, 1927, 265, 109.

ordre alphabétique. La teneur des constituants est donnée en pourcentage; quelquefois elle est indiquée simplement par l'expression « peu » ou par le signe +. On donne, pour chaque alliage, les propriétés mécaniques, le numéro et la date du brevet et le nom de l'auteur.

Aluminium, N° d'ordre 25. Partie A, 5° fascicule (26 × 18), 1937, pages 683-886. — Dans ce fascicule on trouve un résumé complet de toute la littérature parue sur les alliages de l'aluminium avec le zinc et les autres métaux jusqu'à l'uranium. La bibliographie est arrêtée au mois d'avril 1937. G. COSTEANU.

Manuel de Biochimie, par Pierre THOMAS, un vol. relié, 978 pages, Masson et C^{ie}, éd., Paris, 1936. Prix : 180 francs.

Dans l'introduction de cet important ouvrage, l'auteur expose succinctement les conceptions de ceux des biologistes contemporains qui ont essayé de ramener les phénomènes de la vie à des schémas physico-chimiques relativement simples.

L'ouvrage tout entier est composé et rédigé de telle sorte que la biochimie apparaisse sous son aspect le plus synthétique. Loin d'être uniquement consacré à la description des constituants fondamentaux de la substance vivante, il n'accorde qu'une place relativement faible (240 pages) aux monographies sur les substances protéiques, lipoidiques, glucidiques et minérales.

Ces monographies constituent la 2° partie du *Manuel de Biochimie* et succèdent à une 1^{re} partie consacrée à la physico-chimie des cellules et des organismes. Les notions physiques et chimiques ainsi dégagées sont appliquées dans les 3° et 4° parties, respectivement consacrées à l'étude de la synthèse, de la dislocation et de la dismolyse, et à celle des tissus et de leur fonctionnement.

Le *Manuel de Biochimie* se distingue par la clarté de la présentation et de l'exposition, ce qui est d'autant plus remarquable que, dans l'ensemble comme dans le détail, il tient compte des recherches et des résultats les plus récents. Il ne comporte pas de bibliographie de détail, mais il offre à la fin de chaque chapitre une liste d'ouvrages à consulter.

L'intérêt documentaire et didactique de cet ouvrage est encore rehaussé par la description de nombreux exercices pratiques, répartis en 48 séries correspondant à chaque chapitre, et concernant la matière traitée dans chacun d'eux. E. KAHANE.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SEANCES

SÉANCE DU 14 JANVIER 1938.

Présidence de M. JOLIBOIS, Président.

ASSEMBLÉE GÉNÉRALE.

Les élections au Conseil d'Administration pour 1938-1941 donnent les résultats suivants. Sont élus :

Président, M. G. DUPONT; *Vice-Présidents*, MM. TIFFENBAU et HACKSPILL; *Trésorier*, M. BOUCHONNET; *Membres du Conseil résidents*, MM. BAILLY, JOLIOT, LEBEAU, THESMAR et A. WAHL; *Membres du Conseil non résidents*, MM. BLANCHARD, CHAUVENET, FROMAGBOT, HUGBL et H. LEFEBVRE.

M. JOLIBOIS cède la présidence à M. G. DUPONT.

ASSEMBLÉE ORDINAIRE.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

M. G. DUPONT, en prenant la Présidence, remercie l'assemblée de la confiance qu'elle lui a accordée, ainsi que M. JOLIBOIS, Président sortant.

Sont nommés Membres de la Société :

M^{lles} GIUNEL et SOULA, MM. BLANC, CARLET, CEYZERIAT, JAVORSKI, R. PRINCE, GRASS, P. KOETSCHET, SCHUPPON, POUILLOT, GALLIX, CHARRIN, MENAT, SALE, STEINBACH, WUILLAUME, LASERSON, SCHIFTAN.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

M. René DÉBORDES, Ingénieur-Chimiste, 46, rue de l'Arsenal, Bordeaux, présenté par MM. LABAT et CHELLÉ.

M. René MOTTE, 5, place Vendôme, Lyon, présenté par MM. POULENC et GRILLET.

M. MIHAÉLOPF, Docteur ès sciences, 116, rue Emad-el-Dine (Imm. Francès), Le Caire, présenté par MM. DELABY et CHARONNAT.

M. Daniel BODROUX, Docteur ès sciences, Pharmacien, Professeur à l'Ecole de Médecine et de Pharmacie, 25, rue Saint-Denis, Poitiers, présenté par MM. DELÉPINE et F. BODROUX.

M. Dominique GAUVIN, Directeur du Laboratoire Municipal, Hôtel de Ville de Québec, présenté par MM. VACHON et GAGNON.

M. Maurice LETORT, Docteur ès sciences, Ingénieur I. C. P., Professeur et Secrétaire général de la Section scientifique et tech-

nique de l'Institut français E. Denis, Stépanka ul 37, Prague II (Tchécoslovaquie), présenté par MM. G. URBAIN et WURMSER.

M. Marcel PATY, Préparateur au Lycée, 62, rue Leberthon, Bordeaux, présenté par MM. QUELET et J. ALLARD.

M. Ernest WALDSCHMIDT-LEITZ, Docteur ès sciences, Directeur du Laboratoire chimique de l'Université allemande, U Nemocnice, 5, Prague II (Tchécoslovaquie), présenté par MM. DELABY et CHAMPETIER.

M. Pierre MASTAGLI, Licencié ès sciences, 73, rue des Stations, Lille (Nord), présenté par MM. L. PALFRAY et S. SABBTAY.

M. Alfred WEINBERG, Ingénieur-Chimiste, Chef de fabrication aux établissements L. Laserson, fabrique de matières premières pour la parfumerie et la savonnerie, 11, place Champerret, Paris (17°), présenté par MM. R. DELABY et G. CHAMPETIER.

M. David DANIEL, Ingénieur E. P. C. I., Licencié ès sciences, 133, rue Saint-Denis, Paris (1^{re}), présenté par MM. Ch. DUFRAISSE et HOUPILLARD.

La Société a reçu les plis cachetés suivants : n° 745 de M. Emile ANDRÉ (30 novembre 1937); n° 746 de M. Charles MAYER (7 janvier 1938).

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Henry LE CHATBLIER. Discours prononcés à la Séance solennelle du 24 avril 1937. Paris, Gauthier-Villars, Editeurs, 1937

Les eaux d'alimentation de Châteauroux. Etude chimique et bactériologique, par M. André LESCAROUX, Docteur en pharmacie. Imprimerie G. Langlois, Châteauroux, 1937.

Consideraciones sobre la periodicidad de los cuerpos elementales, selon la théorie de Luis THAYER-OJEDA. Valparaiso, 1937.

Cours de Chimie Industrielle. Tome V. Industries organiques, par M. G. DUPONT, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris. Gauthier-Villars, Editeurs, Paris, 1938.

M. G. SUARD expose un *procédé nouveau de préparation de l'acide hypochloreux*.

Dans un ballon Pyrex à col court de 1 litre, nous introduisons successivement 300 g. de billes de verre, des cristaux d'hydrate de chlore grossièrement essorés et de l'oxyde jaune de mercure dans la proportion de 15 g. pour 100 g. d'hydrate. Puis nous versons 100 cm³ d'eau préalablement refroidie par adjonction de quelques cristaux de glace.

Après fermeture du flacon, nous agitons vigoureusement. Les billes de verre permettent : 1° un brassage très effectif de la masse ; 2° une répartition aussi égale que possible de l'oxyde ; 3° une désagrégation plus rapide des cristaux d'hydrate.

Le ballon est abandonné au repos pendant 6 heures dans de l'eau à + 5° environ, en ayant soin d'agiter fortement de temps à autre.

La solution ainsi obtenue, titrée par la technique Lunge, accuse un pourcentage de :

0,977 g. ClOH pur pour 100 cm³
 0,053 g. Cl₂ libre —

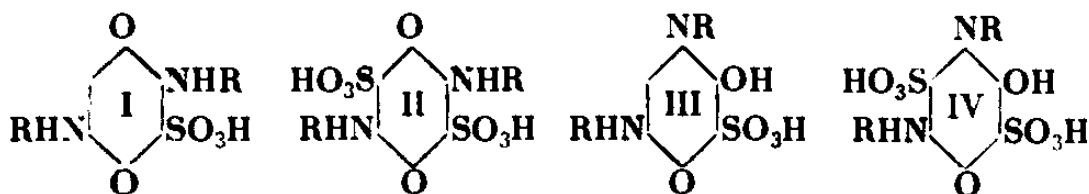
Le rapport $\frac{\text{Cl}}{\text{ClOH}}$ est, par conséquent, égal à : $\frac{0,053}{0,977} = 0,05$ environ.

Ce procédé, bien que ne procurant qu'une solution diluée d'acide hypochloreux, a l'avantage de la fournir souillée de peu de chlore libre et par une technique simple.

Ont pris ensuite la parole MM. CARRÉ, PRÉVOST et A. WAHL.

M^{lle} Y. GARREAU communique sur les produits d'oxydation de l'hydroquinone en présence de sulfites ou d'amines primaires.

Oxydée par l'air en présence de sulfites d'ammonium ou d'amines et de (HO)₂Cu, l'hydroquinone fixe un ou deux groupes sulfonés en même temps que deux groupes azotés pour donner des produits de formules générales I, II, III, IV.



Certains de ces produits se forment encore : 1° par oxydation des acides hydroquinone-monosulfonique ou hydroquinone-2,5-disulfonique en présence d'ammoniaque ou d'amines ; 2° par l'action de l'acide 2,5-dichlorohydroquinone-3,6-disulfonique sur l'ammoniaque ou les amines primaires.

Traités par HOK étendue tous les composés précédents perdent leurs groupes azotés qui sont remplacés, suivant les cas, par O ou OH.

Traités par les acides dilués à $t^{\circ} < 100$, les composés de formules I et II dans lesquels R = cyclohexylamine, butylamine, isobutylamine donnent SO₄H₂ et les 2,5-diamino-1,4-quinones correspondantes.

La constitution de la 2,5-dicyclohexylamino-1,4-quinone ainsi obtenue résulte de sa formation à partir de la 2,5-dianilino-1,4-quinone et de la cyclohexylamine à l'ébullition.

A partir de là il est facile d'établir la constitution de l'acide hydroquinone-2,5-disulfonique (acide β -hydroquinone-disulfonique de Graebe), de l'acide 2,5-dihydroxy-1,4-quinone-3,6-disulfonique (acide entbiochromique, acide obtenu par Pinnow), de l'acide 2,5-dichlorohydroquinone-3,6-disulfonique.

L'établissement des formules I à IV nécessite une discussion détaillée difficile à résumer brièvement.

M^{lle} S. VEIL fait une communication intitulée : *Application d'une différence de potentiel à la gélatine et phénomènes connexes.*

Régimes de courant et de gradient de potentiel dans la gélatine.
Déformations consécutives.

Virages d'indicateurs incorporés.

Migrations ioniques et catamhorétiques.

Détection autphotographique directe d'ions radioactifs.

Sur le nickel de Raney.

MM. J. BOUGAULT, E. CATTELAÏN et CHABRIER ont étudié la composition du nickel de Raney et reconnu que ce nickel est un hydrure, ou tout au moins contient un ou des hydrures de nickel. Il est, par là, susceptible d'hydrogéner une foule de composés organiques, sans apport d'hydrogène extérieur.

Cette constatation permet d'expliquer plusieurs observations faites par divers chimistes, que la quantité d'hydrogénation réalisée était supérieure à la quantité théoriquement prévue d'après l'hydrogène fourni.

Ils montrent, en outre, que le nickel de Raney en s'alliant au mercure donne un amalgame qui retient une forte proportion d'hydrogène; lorsqu'on enlève cet hydrogène, l'amalgame se détruit, le nickel se sépare du mercure.

MM. JOLIBOIS, A. WAHL, DUBRISAY, G. DUPONT, PARROD, PRÉVOST, Cl. DUVAL, HACKSPILL ont pris la parole à la suite de cet exposé.

Société chimique de France. — Section de Toulouse.

SÉANCE DU 19 JUIN 1937.

Présidence de M. MIGNONAC, Président.

Sur la décomposition des huiles végétales,
par M. CAMPARDOU.

M. CAMPARDOU rend compte des expériences qu'il a poursuivies, en collaboration avec M. G. Gaudion, sur la décomposition des huiles végétales, à basse température.

Il montre un exemple, des produits obtenus et donne un aperçu des conditions techniques économiques du problème déjà envisagé par d'autres auteurs.

Sur le dosage des mélanges de chlorure et de chlorate de sodium,
par M. CAMPARDOU.

M. CAMPARDOU indique comment il a été amené à simplifier le dosage des mélanges de chlorure et de chlorate de Na, en vue du contrôle de la fabrication du chlorate de sodium, par électrolyse du chlorure.

Le dosage par la méthode classique de réduction, en présence de sel ferreux ammoniacal et dosage volumétrique ultérieur, par MnO_4K est d'un emploi délicat. Il exige, du reste, un temps assez long : une heure environ. Enfin les résultats obtenus ne sont pas rigoureusement constants.

Une vieille méthode, utilisée dans l'industrie, par évaporation à sec d'un volume connu de dissolution, après dosage du $ClNa$, l'a conduit à mettre au point un procédé de dosage par l'aréométrie.

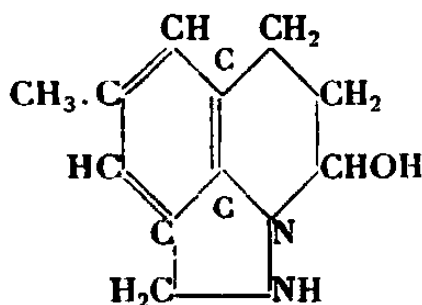
Il a établi les courbes de variations de densité des mélanges $ClNa + ClO_3Na$, dans les limites pratiques des dosages industriels.

Il a construit, sur ces données, un tableau et, ultérieurement, une règle, qui donnent la quantité de ClO_3Na , contenue dans le mélange, en fonction de la densité et du taux de $ClNa$, trouvé à l'analyse par NO_3Ag .

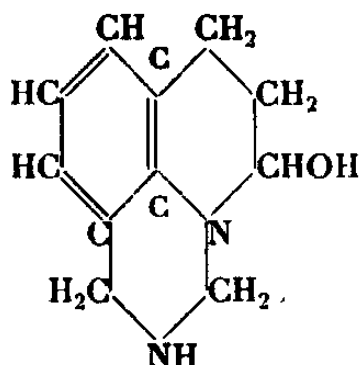
L'auteur montre, en terminant, un exemplaire de cette règle.

Sur le spectre d'absorption ultra-violet de la cytosine,
par MM. V. BRUSTIER et J. MAURY.

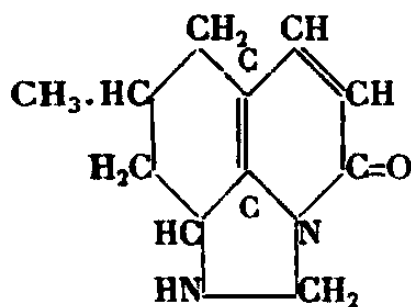
La cytosine, alcaloïde du cytise et de quelques autres plantes, possède une constitution moléculaire qui a donné lieu à plusieurs interprétations. Quatre formules ont été proposées :



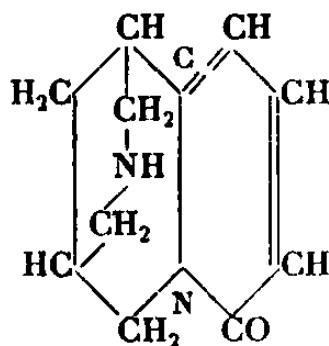
I. Ewins.



II. Freund et Gauff.



III. Späth.



IV. Späth et Galinovsky.

L'étude de son spectre d'absorption dans l'ultra-violet a conduit H. Fischer (1925), qui a indiqué la présence de 2 bandes (I : $\lambda = 3057$, $\epsilon = 4300$; II : $\lambda = 2323$, $\epsilon = 3500$), à considérer l'existence dans la molécule de cet alcaloïde d'un noyau quinoléique et à se prononcer en faveur de la formule III. La quatrième formule n'avait d'ailleurs pas encore été proposée.

Nous avons repris l'examen de ce spectre et établi l'existence d'une seule bande dont le maximum est situé à 3050 Å avec une valeur de $\epsilon = 7950$; le minimum se trouve à 2500 Å avec, pour ϵ , une valeur de 255.

En comparant ce spectre à ceux de la quinoléine, de la pyridine et du benzène, nous sommes amenés à considérer le spectre de la cytisine comme résultant de la simplification de celui de la quinoléine par suite d'une hydrogénation partielle de celle-ci, la partie pyridique du noyau étant hydrogénée, et à admettre que les doubles liaisons restant se trouvent sur l'autre cycle constitutif. Il nous est donc permis de concevoir, avec la persistance de doubles liaisons dans une autre partie de la molécule, l'existence, dans celle-ci, d'un noyau pipéridique. Ceci conduit à choisir pour représenter la cytisine la formule de constitution que Späth et Galinovsky ont proposée à la suite de leurs travaux (1934), qui complètent ceux de Ing (1933) sur le même sujet.

Toxicologie des molybdates alcalins,

par F. CAUJOLLE.

Une méthode de dosage du molybdène dans les recherches de toxicologie expérimentale peut être fondée sur la technique de H. Ter Meulen, au sulfomolybdate d'ammonium après destruction de la matière organique par calcination. L'auteur présente une étude critique de cette méthode, dont il montre l'intérêt pratique.

Le chien peut supporter, en injections intraveineuses, des doses élevées de molybdates de Na et de NH_4 ; 100 mg. de molybdate de Na par kilog d'animal déterminent des accidents toxiques sévères, mais non mortels; 10 mg. de molybdate de Na ou de NH_4 par kilog d'animal sont bien tolérés.

L'élimination du molybdène ainsi administré s'effectue promptement par l'urine et les fèces. Dans l'urine, comme d'ailleurs dans diverses sécrétions digestives, telle la bile, le molybdène passe sous forme d'anion molybdique aisément extractible par dialyse. L'élimination fécale a pour origine principale le molybdène déversé le long du tractus digestif par les glandes ouvertes qui tapissent les parois de l'estomac, par le suc pancréatique et la bile.

La localisation du molybdène au cours de l'intoxication aiguë s'établit surtout au niveau des reins; la teneur de divers autres organes (foie, poumon, rate, pancréas, cerveau, glandes closes, etc.) demeure inférieure à la teneur du sang en fin d'expérience. Les molybdates se fixent très peu au niveau de l'os.

En résumé, l'anion molybdique se caractérise par sa faible toxicité et sa grande facilité d'élimination.

Société chimique de France. — Section de Bordeaux.

SÉANCE DU 27 NOVEMBRE 1937.

*Présidence de M. TRUCHET, Président.**Renouvellement du Bureau.*

Le bureau de la section pour 1938 est ainsi constitué :

Président : M. LABAT.
Vice-président : M. QUELET.
Secrétaire : M. LATERRADE.

Sur les valences du carbone.

M. R. TRUCHET communique : la théorie du carbone tétraédrique a remporté des succès si nombreux qu'on pourrait la croire presque parfaite. Pourtant chaque année de nombreux mémoires paraissent sur la théorie de la valence ce qui montre bien qu'il existe encore un certain nombre de difficultés non expliquées. Ces difficultés existent principalement lorsqu'il existe des liaisons multiples dans la molécule.

Les travaux entrepris depuis une dizaine d'années à partir des théories quantiques, ont rendu compte d'un certain nombre de phénomènes, aussi bien du point de vue qualitatif que du point de vue quantitatif. Mais, cette méthode nécessite des calculs mathématiques fort compliqués qui empêchent de l'utiliser dans la pratique courante du laboratoire. M'inspirant des résultats obtenus dans cette direction, je considère que l'atome de carbone peut exister sous plusieurs formes : 1° une forme particulièrement stable, la forme tétraédrique qui existe dans tous les composés n'ayant que de simples liaisons ; 2° une forme moins stable, qui existe dans les composés ayant des doubles liaisons et qui comprend 3 valences de nature identique à celle du carbone tétraédrique (valence de 1^{re} espèce), situées toutes les trois dans un même plan, faisant un angle de 120° l'une sur l'autre. Le 4^e électron de valence est mobile de part et d'autre du plan ainsi formé. Il tend à s'associer à un ou plusieurs autres électrons de la même espèce par une liaison de nature nouvelle dans laquelle les électrons ne sont pas aussi rigidement liés que dans les électrons de première espèce (électron ou valence de 2^e espèce).

L'étude de l'éthylène montre que ce schéma est en accord avec la chimie. En effet, l'expérience indique seulement qu'il existe dans ce carbure une chaîne de 2 atomes de carbone et que chacun d'eux porte 2 atomes d'hydrogène, car les halogènes donnent le dérivé

dihalogéné symétrique, $\text{CH}_2\text{XCH}_2\text{X}$. Donc, la chimie nous fixe sur 3 valences pour chaque atome de carbone. Quant à la 4^e, nous n'en savons rien si ce n'est qu'elle a un caractère particulier puisqu'elle est responsable des composés d'addition. La théorie proposée représente l'éthylène sous la forme de 2 atomes de carbone plan unis par une valence de première espèce pouvant par conséquent pivoter autour de cette valence. Mais, la présence des 2 électrons de seconde espèce donne 2 positions d'énergie potentielle minima : celles où les plans des 2 atomes sont confondus. On retrouve par conséquent l'isomérisie *cis-trans* et l'on comprend la facile transformation des dérivés *cis* en *trans* et réciproquement : les électrons de seconde espèce ne jouant que le rôle de ressort ramenant les 2 plans l'un sur l'autre lorsqu'ils ont été écartés de la position stable par une raison quelconque.

Cette théorie rend compte d'un certain nombre des propriétés spéciales des carbures éthyléniques (distance des atomes de carbone, absorption de la lumière, propriétés magnétiques, propriétés chimiques spéciales dues à l'existence des électrons de seconde espèce). En admettant une stabilité particulière pour l'ensemble des 6 électrons de seconde espèce existant dans le noyau benzénique (stabilité due à la grande symétrie de ce système), elle rend compte des propriétés spéciales du benzène et de la différence qui existe entre celui-ci et le cyclooctatétraène. Elle permet de représenter aussi d'une façon imagée les formules des carbures à plusieurs noyaux condensés tels que l'anthracène, les rubènes, et les radicaux du type triphénylméthyle.

*Sur les composés d'addition du sulfocyanogène
aux éthyléniques ; par MM. Georges BRUS et P. MESNARD.*

■

Le 1.4-dirhodano-2-butène a déjà été obtenu sous forme de cristaux F. 83°,5 par Von Braun et Lemke (*Ber.*, 1922, **55**, 3549), par double décomposition entre SCN.NH_4 et le 1.4-dibromo-2-butène et par Müller et Freytag (*J. prakt. Chem.*, **146**, 1936, 58) en envoyant des vapeurs de 1.3-butadiène dans une solution étherée de $(\text{SCN})_2$.

Poursuivant leurs recherches sur la fixation de $(\text{SCN})_2$ par les composés non saturés, MM. G. Brus et P. Mesnard ont préparé les composés dirhodanés des carbures ci-après : *amylène*, *1-octène*, *styrolène*, *cyclohexène*, *indène*.

Les techniques suivantes ont été utilisées : addition du carbure à une solution de $(\text{SCN})_2$, dans l'éther anhydre et évaporation du solvant ; réaction dans l'acide acétique anhydre suivie de neutralisation et précipitation par l'eau ; réaction dans le dioxane anhydre et précipitation par l'eau. Les résultats ont été identiques ; ils sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Amylène ; dérive dirhodané : huile jaune clair. P. M. par cryoscopie dans C_6H_6 : 187. — Calculé pour $\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{SCN})_2 = 186$, S 0/0. — Trouvé : 33,4. — Calculé : 34,4. $n_D^{20} = 1,559$.

1-octène; 1.2-dirhodanoctane : huile jaune clair. P. M. par cryoscopie dans C_6H_6 : 227,2. — Calculé pour $C_8H_{16}(SCN)_2 = 228$, S 0/0. — Trouvé : 27,2. — Calculé 28,0. $n_D^{20} = 1,589$; $d_4^{20} = 1,180$. — R. M. trouvé : 65,04. — Calculé : 64,4.

Styrolène; dérivé dirhodané : cristaux incolores F. 101-102°. P. M. par cryoscopie dans C_6H_6 : 219. — Calculé pour $C_8H_8(SCN)_2 = 220$, S 0/0. — Trouvé : 28,6. — Calculé : 29,1.

Cyclohexène; dirhodanocyclohexane : huile jaune clair. P. M. cryoscopie dans C_6H_6 : 198,5. — Calculé pour $C_8H_{10}(SCN)_2 = 198$, S 0/0. — Trouvé : 32,7. — Calculé : 32,8. $n_D^{20} = 1,601$.

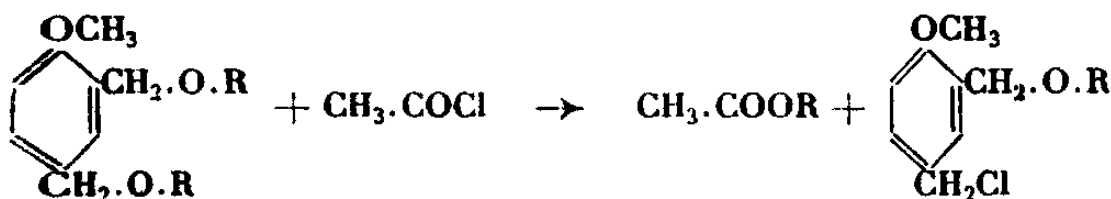
Indène; dérivé dirhodané : huile jaune. P. M. par cryoscopie dans C_6H_6 : 231,2. — Calculé pour $C_9H_8(SCN)_2 = 232$, S 0/0. — Trouvé : 28,4. — Calculé : 27,6. $n_D^{20} = 1,692$; $d_4^{20} = 1,384$. — R. M. trouvé : 64,4. — Calculé : 63,3.

Les R. M. des dérivés dirhodanés de l'octène et de l'indène ont été calculés en prenant pour la réfraction atomique du S la valeur 8,2 indiquée par Nasini et Costa (*Z. Phys. Chem.*, 1892, 9, 638).

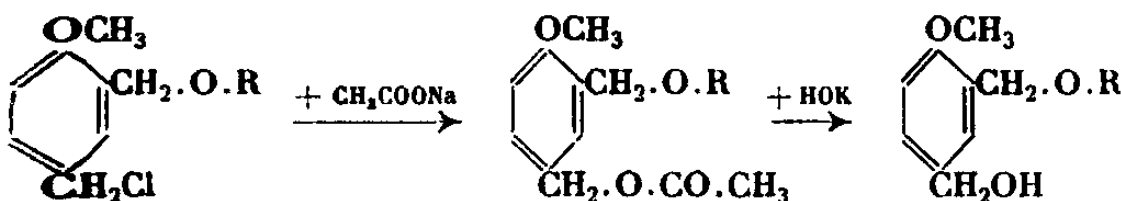
Préparation des mono-éthers-oxydes du diméthylol-2.4-anisol :
par Maurice ANGLADE.

M. R. QUELET a montré (*Bull. Soc. Chim.*, 1933, 53, 222) que le chlorure d'acétyle, en présence de chlorure de zinc, pouvait réagir sur les diéthers-oxydes du paraxylène glycol en ne coupant qu'une seule fonction éther-oxyde.

Cette réaction a été appliquée aux diéthers-oxydes du diméthylol-2.4-anisol dont R. Quelet et moi-même avons indiqué la préparation (*Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 2200). On fait réagir la quantité de chlorure d'acétyle juste suffisante pour couper une seule fonction du diéther-oxyde en solution dans l'éther de pétrole sec en présence d'une trace de Cl_2Zn .



Le mélange obtenu est acétylé, puis saponifié.

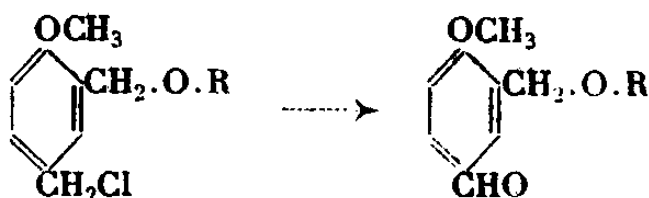


Les diéthers-oxydes méthylique et éthylique donnent :

L'(α -méthoxyméthyl)-2-méthylol-4-anisol. E_b : 141° ; $d_4^{20.5} = 1,135$; $n_D^{21.5} = 1,535$; phényluréthane (aiguilles), F. $73^\circ,5$.

L'(α -éthoxyméthyl)-2-méthylol-4-anisol. E_b : 142° ; $d_4^{20.5} = 1,099$; $n_D^{20.5} = 1,528$; phényluréthane (aiguilles), F. $58^\circ,5$.

Afin de fixer la position de la fonction alcool, on lui substitue la fonction aldéhyde. Pour cela, après l'action du chlorure d'acétyle, le mélange est traité par une solution alcoolique d'hexaméthylène tétramine (réaction de Sommelet).



Les diéthers-oxydes déjà cités ont donné :

L'(α -méthoxyméthyl)-2-méthylal-4-anisol, F. 35° ; $E_{b_{15}}$: $164-165^\circ$; semicarbazone, F. 150° .

L'(α -éthoxyméthyl)-2-méthylal-4-anisol, $E_{b_{15}}$: $172-173^\circ$; $d_4^{20.5} = 1,104$; $n_D^{20.5} = 1,5440$; semicarbazone, F. 141° .

Ces corps sont identiques à ceux déjà décrits par R. Quelet et J. Allard (*Soc. Chim.*, section de Bordeaux, séance du 3 juillet 1937), préparés à partir du dérivé chlorométhylé de l'aldéhyde anisique.

Les teneurs en acide citrique des moûts et des vins de Bordeaux; par MM. J. RIBÉREAU-GAYON et E. PEYNAUD.

La méthode utilisée pour le dosage de l'acide citrique dans les moûts et les vins dérive de la méthode Kogan. L'acide citrique, précipité à l'état de sel de baryum en milieu alcoolique à 50° , est transformé en cétone par oxydation manganique. L'opération est conduite dans un appareil à distillation comportant un tube abducteur capillaire relié à un entonnoir à robinet. Le permanganate $N/20$ arrive goutte à goutte dans le liquide en ébullition, qui a été ajusté à $p_H 3,2-3,4$ par une solution tampon phosphatée et additionné de traces de sulfate de manganèse et de quelques grains de pierre ponce. Avant d'être titrée par l'iode en milieu alcalin, l'acétone distillée est purifiée par oxydation par le permanganate à froid.

Une série de déterminations a été effectuée sur des moûts de divers cépages provenant de régions différentes du Bordelais, des récoltes 1936 et 1937. On distingue des variétés riches en acide citrique comme le Petit Verdot, le Malbec, dont les teneurs moyennes atteignent 250 mg. par litre de mût, et des variétés pauvres telles que le Merlot (150 mg.).

De la véraison à la maturité, le poids d'acide citrique dans le grain diminue chez le Cabernét franc et le Sémillon, reste stable chez le Merlot, et augmente chez le Malbec, et surtout le Sauvignon (observations faites en 1937). Si la teneur par litre demeure à peu près invariable chez ce dernier cépage, il y a généralement

pour les autres variétés moins d'acide citrique, et souvent deux fois moins, dans le moût que dans le verjus.

La fermentation alcoolique pure, mise en œuvre avec des levures de diverses origines, augmente dans certains moûts la teneur en acide citrique.

Les vins blancs de la Gironde possèdent des doses d'acide citrique beaucoup plus élevées que les vins rouges, ainsi qu'il ressort des chiffres rassemblés pour une trentaine de vins de chaque catégorie.

Teneurs en acide citrique anhydre des vins de Bordeaux :

Vins blancs :	de 99 à 576 mg. par litre, teneur moyenne : 323 mg.
Vins rouges :	de 32 à 282 mg. — — : 76 mg.

Dans les vins non sulfités, les bactéries consomment presque totalement l'acide citrique, parallèlement à ce qui se passe pour l'acide malique. L'acide citrique donne beaucoup d'acide acétique. Ce phénomène a été suivi dans quelques vins rouges acides de l'année 1936, durant le dernier été ; en année de maturation normale, il advient que l'acide citrique disparaisse à la cuve.

Principe d'une nouvelle méthode de dosage de l'acide malique ;
par MM. J. RIBÉREAU-GAYON et E. PRYNAUD.

Il est plus spécifique, pour doser un corps par oxydation manganique en présence de substances étrangères, d'évaluer un produit de la réaction que de tenir compte de la quantité totale d'oxygène consommé. La formation d'acétaldéhyde par oxydation de l'acide malique a été indiquée par Denigès, Mestrezat, Lohmann. Ces auteurs n'ont pas obtenu le rendement quantitatif qu'autorise l'équation :



soit une molécule d'acétaldéhyde pour une molécule d'acide malique. Ce rendement est atteint dans les conditions précisées dans cette note.

On connaît les corps qui peuvent donner de l'acétaldéhyde, et on sait assez bien les séparer de l'acide malique pour que cette réaction puisse s'appliquer à son dosage en présence d'autres oxyacides et dans les milieux biologiques complexes. L'oxydation des sucres, les tanins, des anthocyanes, des pectines, ne conduit pas à la formation d'aldéhyde.

Nous utilisons pour le dosage un appareil à distillation comportant un tube abducteur qui permet l'arrivée goutte à goutte à la surface du liquide en ébullition d'une solution de permanganate de potassium N/100. La prise qui contenait dans nos essais de 0,05 à 0,1 milliéquivalents d'acide malique est tamponnée à pH 3,2-3,4 par une solution phosphatée concentrée. Quelques mg. de sulfate de manganèse catalysent l'oxydation. L'ébullition est régularisée par quelques grains de pierre ponce.

L'acétaldéhyde recueillie dans le distillat peut être dosée par la méthode de MM. Jaulmes et Espezel, après combinaison sulfiteuse, ou encore par l'iode en milieu alcalin (N/2 à N/3 en HONa) selon la technique habituellement employée pour l'acétone; dans ces conditions, une molécule d'acétaldéhyde consomme 5 équivalents d'iode; il y a formation d'iodoforme.

Dans les milieux qui contiennent les acides malique et citrique (jus de certains fruits), les dosages de ces deux acides après leur précipitation, peuvent être combinés en une seule opération. Un premier titrage en milieu alcalin donne la somme aldéhyde + acétone. L'acétaldéhyde est oxydée à froid en milieu acide par MnO_4K (milieu N/2 en SO_4H_2 , N/10 en MnO_4K); dans ces conditions, l'acétone qui prend naissance à partir de l'acide citrique (méthode Kogan) n'est pas touchée; elle est évaluée par un second titrage.

Dans les moûts et les vins, une correction est imposée par la présence d'acide tartrique dont la molécule, dans ces conditions, donne environ 1/10 de molécule d'une aldéhyde qui n'a pas été caractérisée. La proportion de cet acide peut être diminuée par précipitation partielle à l'état de tartrate de baryum.

En titrant l'aldéhyde à l'aide de solutions N/100, on peut opérer l'oxydation par le permanganate N/200 sur les acides de 1 ou 2 cm³ de vin ou de mût.

Société chimique de France. — Section de Lyon

SÉANCE DU 17 DÉCEMBRE 1937.

Présidence de M. FROMAGEOT, Président.

Recherches sur le 4-hydroxycarbostryle.

M. André MEYER expose les principaux résultats de recherches poursuivies en commun avec M. Paul HERMANN sur la constitution et les dérivés de la 2.4-dihydroxyquinoléine (4-hydroxycarbostryle).

L'action du brome conduit suivant les conditions à l'obtention de trois dérivés *monobromés*, le 3-bromo, le 6-bromo et un troisième dérivé bromé dans le noyau benzénique. La constitution des deux premiers est établie par l'oxydation permanganique et par la synthèse; quant au troisième, il fournit par oxydation l'acide dihydroxy-2.4-pyridine-dicarboxylique-5.6, comme la dihydroxyqui-

quinoléine elle-même et comme le dérivé 6-bromé, mais il n'a pas été possible jusqu'ici de déterminer la position du brome.

L'action du perbromure de phosphore sur les dérivés bromés précédents permet de préparer les polybromoquinoléines correspondantes, voir (*C. R.*, 1936, 203, 264).

La constitution du nitroso-4-hydroxycarbostryle a été discutée et plusieurs sels et dérivés nouveaux préparés. En particulier, l'existence des formes *jaune* et *rouge*, déjà signalée par Bischoff, a été confirmée et leurs conditions d'obtention ont été précisées (*C. R.*, 1936, 203, 335).

Une nouvelle méthode de synthèse des dérivés de la 2.4-dihydroxyquinoléine à partir des amines aromatiques et des éthers maloniques a été étudiée. Les monoarylamides des éthers maloniques subissent une cyclisation, en général, avec perte d'eau, en fournissant des éthers-oxydes substitués en 4 du carbostryle. Les arylamides des éthers maloniques substitués donnent, par contre, sous l'influence de la chaleur, des 2.4-dihydroxyquinoléines substituées en 3, par perte d'alcool. L'action du perchlorure de phosphore sur les arylamides des acides et éthers maloniques produit des quinoléines halogénées, soit hydroxylées, soit à fonction éther-oxyde, ou des quinoléines halogénées suivant les cas (*C. R.*, 1937, 204, 1204) voir pour les détails et pour des réactions et études complémentaires la thèse de M. Paul Heimann, Université de Dijon, 1937).

Recherches sur les 4-hydroxyquinaldine, 6- et 8-méthyl-4-hydroxyquinaldines.

M. André MEYER résume les travaux entrepris avec la collaboration, d'une part, de M^{lle} Madeleine MAURIN, d'autre part, de M. Henri DEUTEL, sur les hydroxyquinaldines.

Ces recherches ont eu pour objet de préciser nos connaissances sur ces composés et leurs dérivés, encore peu connus, et de faire examiner leurs propriétés physiologiques, grâce au concours de l'Institut pharmacodynamique de la Faculté de Médecine et de l'Institut de Bactériologie et d'Hygiène de Lyon (études effectuées par M. le Professeur agrégé Marcel Levrat).

A la différence de la quinaldine, la 4-hydroxyquinaldine ne se condense pas directement avec les aldéhydes aromatiques; par contre, ses sels d'ammonium quaternaires fournissent des styrilquinoléines colorées, comparables aux styrilquinoléines étudiées par Browning et ses collaborateurs. Mais, tandis que les sels quaternaires de la quinaldine donnent, suivant Browning, des azométhines avec les *p*-nitrosamines aromatiques, les sels correspondants de la 4-hydroxyquinaldine ne produisent pas d'azométhines. Il est nécessaire pour les obtenir de bloquer au préalable le groupe OH, situé en 4, par éthérisation.

L'action des alcalis sur les sels d'ammonium quaternaires de l'hydroxyquinaldine ou de ses dérivés alcoylés en 4 conduit à des colorants du type *leucyanines*, dont la mécanisme de la formation a été

discuté et interprété (André Meyer et M^{lle} Madeleine Maurin, *C. R.*, 1935, **200**, 931). Ces réactions ont été développées et étendues à différents exemples dans un mémoire de M^{lle} M. Manrin (*Ann. Chim.*, 1935, **4**, 301-363, et Thèse de Doctorat en Pharmacie, Lyon, 1935).

MM. André MEYER et Henri DRUTEL ont étudié les sels et complexes dérivés des 6-méthyl- et 8-méthyl-4-hydroxyquinaldines, leurs iodo-bismuthates, etc., leurs éthers-oxydes et leurs sels d'ammonium quaternaires (*C. R.*, 1937, **204**, 1824). L'action des dérivés halogénés du phosphore permet de remplacer le groupe OH situé en 4 par le chlore, par exemple. Les méthyl-4-chloroquinaldines ainsi obtenues sont douées de réactivité vis-à-vis des amines, bien que le chlore soit stable aux alcalis. La réactivité dépend de la nature de l'amine utilisée. On a étudié l'action des amines aromatiques primaires, des amines grasses, des amines aromatiques secondaires, des diamines primaires et des diamines secondaires (*C. R.*, 1937, **205**, 148).

Comme dans les recherches précédentes, il a été constaté que les méthyl-4-hydroxyquinaldines sont très difficiles à condenser avec les aldéhydes aromatiques, alors que la condensation est relativement aisée avec leurs sels d'ammonium quaternaires, leurs éthers-oxydes et leurs dérivés 4-chlorés. On peut cependant effectuer la condensation directe d'une 4-hydroxyquinaldine à condition de la transformer transitoirement en éther-sel, étheracétique, par exemple, facilement saponifiable. L'éther benzoïque fournit en effet la même styrilquinoléine de l'éther acétique. Enfin, on peut, soit à partir des sels d'ammonium quaternaires, soit des dérivés halogénés, préparer des isocyanines, qui seront décrites ultérieurement (*C. R.*, 1937, **205**, 462).

Action des chlorures d'acides sur les hydrocarbures éthyléniques.

MM. J. COLONGE et MOSTAFAVI constatent que tous les chimistes qui ont fait réagir les chlorures d'acides sur les hydrocarbures éthyléniques ont utilisé des doses massives de chlorures métalliques pour réaliser l'opération ; or, partant d'une observation de Kondakow (*Bull. Soc. Chim.*, 1892, **7**, 576), les auteurs signalent que le chlorure stannique, employé en petites quantités, est un excellent catalyseur de ce genre de réaction.

Les rendements en cétones éthyléniques varient de 40 à 60 0/0 en traitant un mélange de deux molécules d'hydrocarbure et d'une molécule de chlorure d'acide par 5 à 10 g. de Cl_4Sn , sans autre précaution que de condenser les produits qui distillent.

Après hydrolyse de la masse réactionnelle, on obtient un mélange d'hydrocarbure chloré (addition de ClH sur l'hydrocarbure éthylénique), de cétone éthylénique et de cétone β -chlorée ; cette dernière est transformée en cétone éthylénique par action de la diméthylaniline.

Voici quelques rendements en cétones éthyléniques :

1° Avec le triméthyléthylène et le chlorure d'acétyle 40 0/0 ; le chlorure de propionyle 60 0/0 ; le chlorure d'isobutyryle 40 0/0 ; le chlorure de diéthylacétyle 52 0/0 ; le chlorure de benzoyle 40 0/0 ;

2° Avec le méthyl-2-hexène-2 et le chlorure d'acétyle 65 0/0 ; le chlorure de propionyle 48 0/0.

Les cétones éthyléniques obtenues semblent être des mélanges de deux isomères : par exemple le triméthyléthylène et le chlorure de propionyle fournissent une substance, $C_8H_{14}O$, donnant deux semicarbazones en quantité sensiblement égale : l'une fondant à 209°, l'autre à 110°. La nature de cette isomérisation n'est pas encore éclaircie.

*Sur la production industrielle de l'acide propionique
par fermentation.*

M. FROMAGEOT, au nom de M. BOST et au sien, rend compte d'expériences faites en vue d'appliquer, à la production d'acide propionique par fermentation, les résultats obtenus dans des travaux précédents concernant le mécanisme de la fermentation propionique.

Les auteurs ont tout d'abord étudié la fermentation de moûts de maïs et de pomme de terre non préalablement saccharifiés, par *Propionibacterium technicum* seul ou accompagné d'une autre bactérie propionique. On obtient dans ces conditions un rapport *mol. acide propionique : mol. acide acétique* très faible, inférieur à 1, ce qui correspond au fait, démontré dans un travail précédent, que ces bactéries font leur synthèse à partir de molécules provenant de la dégradation du glucose, en donnant naissance à de grosses quantités d'acide acétique.

Les auteurs ont ensuite étudié la fermentation des mêmes moûts, mais après saccharification soit par le malt, soit par les acides forts, et pour une série de bactéries propioniques différentes, seules ou en mélange.

Ils ont observé la supériorité pour une bonne fermentation de la saccharification par le malt, qui introduit dans le moût des substances favorables au développement des bactéries ; ils ont mis aussi en évidence la supériorité de la neutralisation du milieu par le carbonate de sodium introduit peu à peu au cours de la fermentation, sur la neutralisation par le carbonate de calcium. Les auteurs sont ainsi arrivés à définir des conditions optima pour la production d'acide propionique à partir de moûts de composition donnée, conditions qui permettent d'obtenir en une huitaine de jours un moût fermenté contenant 4 à 5 0/0 d'acide propionique.

Ils discutent les conditions d'extraction de cet acide, sa séparation d'avec l'acide acétique et présentent un kilog d'acide propionique pur préparé par cette voie, au laboratoire.

Le Bureau de la section de Lyon pour l'année 1938 est ainsi constitué :

<i>Président :</i>	M. AUMÉRAS ;
<i>Vice-Présidents :</i>	MM. DŒUVRE et RIVAT ;
<i>Secrétaire :</i>	M. COLONGE ;
<i>Trésorier :</i>	M. ROMAN.

MEMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 30. — Structure et propriétés des molécules; par Vladimir RASUMOVSKIJ.

(27.7.1937.)

Mettant en relief le phénomène de tautométrie comme base de classification en chimie, nous concluons à la nature unique des liaisons atomique et ionique et à la structure différente non seulement des molécules les plus proches par leur structure, mais aussi des formes active et non active d'une seule et même molécule.

La nouvelle classification établit également le rapport entre la structure et le degré de polarité des molécules et indique les voies de la réorganisation de la nature polaire des molécules.

I. *Structure et propriétés polaires des molécules.*

1. *Généralités.*

A considérer des molécules non polaires typiques en comparaison avec d'autres molécules polaires typiques, nous pouvons affirmer péremptoirement, en nous basant sur l'ensemble des données expérimentales obtenues à ce jour, l'existence de toutes les gradations entre ces deux classes opposées de molécules.

Cette thèse se trouve d'ailleurs corroborée par le fait que des composés ioniques typiques peuvent, à la faveur de conditions bien définies, passer à l'état non ionique et qu'en même temps, pour la plupart des composés franchement non ioniques, nous connaissons d'ores et déjà des conditions déterminant leur existence sous forme ionique.

Il est évident par conséquent qu'à l'étape où nous en sommes du développement de la science chimique, il n'est plus permis d'opposer les molécules polaires et même ioniques aux molécules non polaires, non ioniques et que toute classification en chimie, actuellement, doit se baser sur la détermination du *degré d'ionité* des molécules polaires et non polaires, tenant compte des passages réversibles de la forme non ionique parfaite à la forme polaire et ionique.

L'examen direct de certaines séries de formes intermédiaires entre molécules non polaires et franchement polaires ainsi que de nombreuses transformations de molécules d'une seule et même substance de l'état non ionique à l'état ionique nous permettra d'approfondir davantage les rapports entre la polarité et la structure des molécules.

Ainsi, prenant pour terme initial d'une série une molécule

ionique typique, celle de ClNa , et pour terme final une molécule non polaire typique, celle de Cl_2 , nous voyons que des molécules telles que Cl_2Mg , Cl_3Al , Cl_4Si , Cl_3P viendront y occuper des positions intermédiaires pour constituer une suite naturelle de gradations entre la structure ionique des molécules et la structure non ionique.

Il en sera de même pour une succession telle que : H_2 , CH_4 , NH_3 , ClH . On sait d'autre part que même des sels comme ClAg existent sous forme ionique et non ionique.

Les formes non ioniques et ioniques de ClH sont connues : acide chlorhydrique liquide (pur) d'une part et acide chlorhydrique ordinaire d'autre part.

D'autre part, nous connaissons aujourd'hui, en même temps que des formes non ioniques de molécules polaires, également des formes ioniques de molécules non polaires.

L'existence de formes ioniques pour une molécule non polaire telle que la molécule de méthane est attestée par l'aptitude qui lui est propre à former, dans des conditions déterminées, des sels fortement ionisés (facilement hydrolysables) du type de C_3Al_4 et de Be_2C .

La forme ionique de la molécule d'éthane se manifeste dans les sels d'éthane tels que $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{Na}$.

Pour la molécule d'acétylène la forme ionique est mise en évidence par l'aptitude de l'acétylène à former non seulement toute une série de sels, C_2Na_2 , C_2Ca , $(\text{C}_2)_3\text{Al}_2$, etc., mais aussi à se dissoudre dans des alcalis.

L'existence de la forme ionique pour des molécules non polaires du type des halogènes est confirmée par l'aptitude des halogènes à l'hydrolyse.

De même, des molécules faiblement ionisées donnent des sels fortement ionisés du type de NH_2Li et de NH_2Na . Et inversement, même des molécules aussi fortement ionisées que ClNa peuvent, dans des conditions aujourd'hui connues, être ramenées à un état faiblement ionique.

Tout ceci montre clairement qu'il ne saurait être question d'une différence essentielle dans la nature de la liaison chimique séparant les molécules polaires et non polaires, puisque nous sommes en mesure, partant d'une liaison ionique (électrovalente, hétéropolaire) typique, de parcourir les plus fines gradations intermédiaires pour aboutir à une liaison atomique (covalente, homéopolaire) typique et que d'autre part, il est en notre pouvoir de faire passer toute molécule non polaire à l'état polaire et *vice versa*.

Il est donc évident que la nature de la liaison chimique est bien la même dans les molécules polaires et non polaires sans préjudice de la différence de structure de ces deux classes de molécules.

En même temps il est hors de doute que le passage des molécules non polaires de la forme non ionique à la forme ionique s'accompagne d'une altération de structure et que c'est aussi le cas pour les formes ioniques et non ioniques des molécules polaires.

Le fait même de la réorganisation des molécules les faisant passer de la forme non ionique à la forme ionique est une réfuta-

tion directe de la conception surannée d'une structure immuable des molécules.

Il s'ensuit de là que la notion de tautomérie des molécules, à côté des molécules non saturées du type de l'éther acétylacétique, de l'aminopyridine ou de l'acétone, doit être étendue dans toute sa plénitude aussi bien à des molécules saturées telles que le méthane, l'éthane, le chlore, le brome, l'ammoniaque, l'acide chlorhydrique, les sels du type Cl_4Si , Cl_3Al , ClAg , ClNa , etc.

Si nos notions sur la tautomérie des molécules du type de l'éther acétylacétique et, en général, sur les transformations cétonoénoliques procèdent de la considération de redistributions des atomes au sein de la molécule, de même, les transformations tautomériques de molécules telles que celles de CH_4 , Cl_2 ou ClH doivent être attribuées à des regroupements intramoléculaires d'électrons.

Ainsi, nous mettons le passage des molécules de la forme non ionique à la forme ionique en rapport direct avec le phénomène de tautomérie.

A leur tour, les aptitudes inégales des molécules à l'ionisation se rattachent pour nous à la plus ou moins grande facilité de regroupements tautomériques des électrons à l'intérieur des molécules.

Et puisque ces regroupements dépendent de la nature des atomes constitutifs de la molécule et des influences externes qu'elle subit, ce sont précisément là les deux facteurs sur lesquels doit se baser la détermination du degré d'ionicté des molécules. C'est du point de vue de chacun de ces deux facteurs fondamentaux que nous allons envisager les rapports entre les regroupements tautomériques des électrons et l'ionicté des molécules.

A considérer des molécules bâties d'atomes identiques, comme Cl_2 ou H_2 , et des molécules bâties d'atomes très différents, comme ClH ou ClNa , il semblerait naturel de supposer une profonde différence de caractère entre les forces de liaison agissant dans ces classes extrêmes de molécules.

Or, tout au contraire, d'une part le passage de molécules telles que ClH , ClAg , ClNa à l'état non ionique, pour lequel leurs atomes à charges contraires se rapprochent au point de devenir presque identiques et, d'autre part, le passage de molécules telles que Cl_2 , Br_2 , C_6H_6 , C_2H_2 , C_2H_6 et H_2 à l'état ionique, pour lequel leurs atomes prennent des charges opposées, rendent illusoire toute tentative de préciser, dans une série de molécules franchement polaires, une limite tant soit peu nette entre atomes y figurant comme opposés, sans pour cela permettre davantage d'affirmer, dans une série de molécules franchement non polaires, l'identité complète entre atomes paraissant égaux.

Il est aisé de voir que les écarts des états typiques d'ionicté nettement accusée ou faiblement exprimée des molécules se laissent le mieux suivre dans les classes de molécules intermédiaires sous le rapport de l'ionicté ou bien dans les formes de transition tautomériques d'un seul et même groupe de molécules, où l'on peut

mettre en évidence par la voie expérimentale des diminutions ou des accroissements de la différence entre leurs atomes.

Ainsi, dans la série des chlorures des molécules telles que Cl_4Si et Cl_5P forment une transition vers celles où les traits distinctifs des atomes commencent à s'effacer presque entièrement, tandis que les molécules comme Cl_3Al et Cl_2Mg forment la transition vers celles où surgit un antagonisme marqué entre atomes voisins.

Il importe toutefois de souligner que malgré l'existence de toutes les espèces de transition entre molécules presque idéalement polaires et celles presque idéalement non polaires, l'ensemble des gradations entre ces deux catégories extrêmes de molécules ne constitue pas une suite unique continue.

L'individualité nettement marquée de chaque molécule et de chaque forme tautomère de molécule, déterminée par les particularités intrinsèques de leur structure, n'établit pas seulement des traits distinctifs entre deux molécules quelconques très proches par leur structure de substances différentes, mais nous astreint également à faire une certaine démarcation entre formes tautomériques de structure presque identique de molécules d'une seule et même substance.

Nous voyons donc que quoique toute molécule ionique puisse être transférée à l'état non ionique et non polaire et que chaque molécule non polaire, à son tour, puisse de même passer à l'état polaire et ionique et quoiqu'il existe entre molécules ioniques et non polaires des séries de molécules intermédiaires pour le degré d'ionicité, il n'en est pas moins certain que non seulement des molécules très proches par leur structure, mais même leurs formes tautomères de structure presque complètement identique doivent toujours avoir en propre des structures quand même tant soit peu différentes.

Tout ceci nous fait voir des différences de structure non seulement entre molécules aussi proches que Cl_2 et ICl , mais aussi entre molécules qu'on eût pu croire parfaitement identiques comme structure, telles que celles de l'acide chlorhydrique liquide et de l'acide ordinaire, ou que les molécules non hydrolysables et aisément hydrolysables des halogènes, les molécules inertes et réactives du méthane, de l'acétylène, de l'éthylène et d'autres hydrocarbures, ou que les molécules d'ammoniaque formant des sels et celles ne réagissant pas avec les métaux, les molécules de sels d'argent à l'état de vapeur et à l'état solide, les molécules de sel de cuisine en solution benzénique et aqueuse, etc.

A résumer tout ce qui vient d'être dit nous voyons, tout en reconnaissant la nature unique de la liaison chimique dans les molécules polaires et non polaires et la différence de structure séparant les molécules les plus proches au point de vue de leur degré d'ionicité, que les molécules éprouvent sous l'influence des conditions extérieures des variations continues de leur structure déterminant d'incessantes altérations de tout leur complexe de propriétés physicochimiques. En particulier, ces fluctuations de la structure entraînent des transformations en passant par tous les stades d'ionisation des molécules non polaires et faiblement pola-

risées à l'état ionique et inversement des molécules ionisées à l'état non ionique.

Il découle immédiatement de là que les modèles statiques de molécules qui attribuent aux électrons de liaison chimique une disposition déterminée et invariable par rapport aux atomes sont incompatibles avec la nature réelle des molécules.

D'autre part, la subdivision des molécules en polaires et non polaires procédant de la représentation que dans les molécules polaires les électrons de valence passent en totalité d'un atome à l'autre (Kossel), tandis que dans les molécules non polaires lesdits électrons se trouvent à distance égale des atomes et leur appartiennent en même temps et au même titre (Lewis) comporte une délimitation nettement tranchée entre la structure ionique et la structure non polaire des molécules et de ce chef nous met dans l'impossibilité d'embrasser toutes les nombreuses formes de transition entre un état et l'autre et d'établir des différences de degré d'ionisation même pour des molécules fort distantes dans leur structure.

Il nous apparaît parfaitement évident aussi que la détermination de la polarité des molécules à l'aide de la théorie des moments dipolaires (Debye) qui exclut toute possibilité de reconstruction interne des molécules et partant les considère comme des formations à structure rigoureusement invariable, ne peut donner que des résultats bien grossièrement approchés. Au demeurant, cette difficulté s'aggrave encore de ce fait que les calculs des moments dipolaires sont basés chez Debye sur l'admission arbitraire et invraisemblable d'une forme sphérique commune à toutes les molécules.

Il n'est donc pas étonnant que nous nous trouvions fréquemment en présence de cas où les données qui dérivent des moments dipolaires sont en contradiction flagrante avec les propriétés observées et avec tout le comportement physicochimique des molécules. Par exemple, les résultats de mesures des moments dipolaires indiquent que les molécules du benzène et du cyclo-hexane ont des moments dipôles égaux ($\mu = 0$) et sont non polaires.

Or, en réalité, les degrés de polarité de ces molécules diffèrent grandement, et si dans le cyclo-hexane les propriétés polaires sont très faiblement exprimées, en revanche, dans la molécule du benzène, comme le font voir les réactions de nitration et de sulfonation, la polarité est exprimée avec une netteté parfaite. De même, conformément à la théorie de Debye tous les hydrocarbures saturés doivent avoir un moment dipolaire nul, mais l'examen direct des propriétés chimiques et physiques des hydrocarbures saturés fait voir que dans la série homologue C_nH_{2n+2} la polarité des homologues sera différente suivant qu'ils sont composés normaux ou isomères et suivant que leurs molécules comprennent un nombre pair ou impair d'atomes de carbone.

Les résultats de mesures des moments dipolaires pour les molécules d'éthylène et d'acétylène ne s'accordent pas davantage avec les faits.

Si nous admettons, comme l'indiquent les données des moments dipolaires, que le moment dipolaire de l'éthylène ($\mu = 0,5 \cdot 10^{-18}$ ou $\mu = 0$) est supérieur ou même égal au moment dipolaire de l'acé-

tylène ($\mu = 0$), nous nous trouverons en contradiction avec le fait que les propriétés ioniques de la molécule d'acétylène (solubilité dans les alcalis, formation de sels en action mutuelle avec divers métaux) sont bien plus fortement accentuées que dans la molécule d'éthylène.

Tout aussi inacceptables nous apparaissent les données des moments dipolaires pour la série des cétones, où nous voyons attribuer des moments dipolaires presque identiques à des molécules profondément différentes sous le rapport de leur polarité (1).

Il est aussi très caractéristique de la méthode en question qu'à la molécule plus fortement ionisée de l'acide benzoïque se trouve attribué un moment dipolaire moindre ($\mu = 1,0 \cdot 10^{-18}$) qu'à celle plus faiblement ionisée de l'acide acétique ($\mu = 1,4 \cdot 10^{-18}$).

Ces exemples suffisent à mettre en évidence un énorme défaut de correspondance entre les moments dipolaires et toute véritable mesure de la polarité des molécules.

Le principe de la distribution indéterminée (arbitraire) des électrons n'est pas davantage susceptible de fournir des résultats tant soit peu satisfaisants pour la classification des degrés de polarité des molécules. Ce principe qui comporte des durées de séjour encore que minimales, mais toujours mesurables des électrons près des atomes, pourra se vérifier, rien qu'en première approximation d'ailleurs, pour les seules molécules bâties d'atomes égaux (du type H_2 ou Cl_2) lorsque, en général, il n'y a pas lieu de caractériser la distribution des électrons par une certaine localisation auprès du noyau d'un atome quelconque et qu'il est de ce chef indifférent de savoir quels sont les atomes dont les noyaux, à un instant donné, sont approchés par les électrons. Mais, dès que nous sommes en présence de molécules bâties d'atomes qui, si proches qu'ils soient pour leur caractère électrochimique, ne sont tout de même pas identiques, il n'est plus question d'arbitraire ou d'indétermination dans la distribution des électrons. Et plus sera grande la différence de nature électrochimique entre atomes ou groupes atomiques de la molécule, plus grand sera l'écart entre ce soi-disant principe et les faits observés.

Ce n'est qu'en adoptant la conception d'une liaison chimique qui se réalise au cours d'une circulation continue des électrons de valence au sein des molécules que nous nous trouvons en mesure d'établir des rapports entre les variations incessantes de la construction des molécules et le changement de leurs propriétés et de mettre en lumière la cause de la facilité plus ou moins grande du passage des molécules d'un état à l'autre (2).

En effet, si nous imaginons que la différence essentielle entre molécules polaires et non polaires réside purement et simplement en la durée du séjour et le degré de rapprochement des électrons

(1) WOLF, *Z. Phys. Chem. Abt. B.*, 1929, 2, 39.

(2) V. RASUMOVSKIJ, *Bull. Soc. Chim. France* (5), 1935, 2, 179-194; *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1936, vol. II, n° 2, p. 59; n° 9, p. 375; Recueil intitulé « La théorie électronique en chimie organique », pp. 198-226. Leningrad, 1936. Les éditions de Chimie théorique.

de valence vers les atomes, aussitôt l'existence de séries de transition graduelle entre les structures ionique et non polaire des électrons nous devient compréhensible.

En nous figurant la circulation des électrons de valence de telle façon que dans les molécules franchement non polaires ou à liaison atomique les degrés de rapprochement et les durées de séjour de ces électrons près d'atomes voisins soient presque égaux, tandis que dans les molécules franchement polaires ou à liaison ionique ces grandeurs diffèrent fortement d'un atome à l'atome voisin, il est tout naturel d'envisager qu'à mesure que la structure de la molécule acquerra la forme ionique ou, au contraire, la forme non ionique il n'y aura que le rapport entre les durées de séjour et les degrés de rapprochement des électrons de valence auprès des atomes voisins qui changera.

Mettant de la sorte en relief le temps de séjour et le degré de rapprochement des électrons de valence vers les atomes comme le critérium fondamental de l'ionicté des molécules, nous pouvons poursuivre les gradations d'ionicté les plus délicates, non seulement entre molécules non polaires et polaires, mais aussi bien entre leurs formes tautomériques ioniques et non ioniques.

La distribution des électrons de valence dans les molécules non polaires est telle qu'à chaque instant donné la molécule acquiert une structure de dipôle. Toutefois, en vertu de l'égalité des durées de séjour des électrons de valence et des degrés de rapprochement vers les atomes voisins de la molécule non polaire, dans chaque intervalle de temps, si bref soit-il, il se produit une compensation d'un moment dipolaire dans la molécule par un autre, égal en grandeur et de signe contraire.

Par conséquent, pour les molécules non polaires typiques, aussi, la distribution des électrons présente un caractère bien déterminé, la localisation des électrons près des atomes, seulement, étant variable.

Si pour quelque instant très bref des électrons se trouvent fixés de préférence auprès de l'un quelconque des atomes voisins, ils seront aussitôt fixés pendant un autre intervalle de même durée auprès de son partenaire.

Il s'ensuit que les molécules non polaires présentant une distribution symétrique des électrons sont en réalité des molécules à *polarité latente*.

D'accord avec cela nous pouvons affirmer que, à mesure que s'accroît la différence des durées de séjour et des degrés de rapprochement des électrons vers les atomes voisins, doit en même temps augmenter l'éloignement des molécules de l'état de polarité latente et s'effectuer leur passage à l'état de *polarité manifeste* ou *active*.

Par conséquent, c'est la distribution asymétrique des électrons de valence, s'exprimant par l'inégalité des séjours et des rapprochements des électrons vers les atomes, qui doit servir de critérium essentiel de la polarité active des molécules, c'est-à-dire d'un défaut de correspondance nettement accusé, plus ou moins permanent, entre les charges électriques des atomes voisins.

Nous voyons de la sorte que le caractère de toute liaison chimique est déterminé exclusivement par le caractère des regroupements tautomériques d'électrons qui s'accomplissent continuellement au sein de la molécule. Et il est en notre pouvoir, en faisant varier au moyen d'influences diverses exercées du dehors sur la molécule les durées de séjour et les degrés de rapprochement des électrons vers les atomes, de modifier radicalement le caractère des regroupements tautomériques des électrons au sein des molécules, ainsi que les propriétés de ces dernières.

Le facteur décisif du passage de molécules non polaires à l'état polaire actif réside dans le déplacement de l'équilibre entre deux ou plusieurs formes tautomériques de la molécule non polaire en faveur de l'une d'entre elles.

Inversement, la condition essentielle du passage de molécules polaires à l'état de polarité latente consiste dans l'établissement d'un équilibre entre leurs formes tautomériques, d'où dérive une compensation nettement marquée des moments dipolaires des molécules. D'une façon générale, cependant, même dans des conditions extérieures idéales (c'est-à-dire en l'absence de toute influence perturbatrice agissant du dehors sur la molécule) la transformation immédiate d'une forme tautomérique de la molécule en d'autres se trouve, dans des molécules non polaires, par exemple, du type de l'éthane et de l'hydrazine, entravée par le jeu des forces de répulsion mutuelle entre atomes à charges de même signe, forces ralentissant les regroupements intramoléculaires des électrons.

C'est cette dernière circonstance qui empêche l'égalité absolue des temps de séjour et des degrés de rapprochement des électrons de valence auprès des atomes voisins dans les molécules non polaires et par suite un écart par rapport à l'état idéal de polarité latente dans les molécules non polaires typiques.

Admettons, par exemple, que dans la molécule du type général de B_2A_2 : $B'-A'-A''-B''$ les électrons des liaisons de valence « $B'-A'$ » et « $A'-A''$ » se trouvent à un certain moment donné près de l'atome « A' » et en même temps que les électrons de la liaison de valence « $A''-B''$ » se trouvent près de l'atome « B'' » : $B' \rightarrow A' \leftarrow A'' \rightarrow B''$.

Alors l'atome à charge négative A' tendra à fixer les électrons de la liaison de valence « $A''-B''$ » sur l'atome B' , tandis que ce dernier, à son tour, tendra à fixer les électrons de la liaison de valence « $B'-A'$ » et « $A'-A''$ » sur l'atome A' .

C'est là ce qui fait naître une certaine résistance au mouvement symétrique des électrons, occasionnant une certaine entrave, si petite soit-elle, à la transformation tautomérique de la molécule :



Mais, pour autant que la durée des séjours et le degré de rapprochement des électrons de valence vers les atomes des molécules du type donné sont petits, pour autant les forces de résistance intramoléculaire au cours de la circulation symétrique des électrons sont petites également.

D'autre part, l'écart qui a lieu, dans des conditions extérieures idéales, par rapport à la pleine égalité des durées de séjour et des degrés de rapprochement des électrons de valence près des atomes de molécules non polaires du type général A_2 , à savoir Cl_2 , H_2 , Br_2 , N_2 , O_2 , etc. est déterminé par l'action des forces de répulsion mutuelle entre les atomes égaux des molécules de ce type prenant à chaque instant donné des charges de signes contraires.

Ce phénomène, pour nous, se réduit dans l'essentiel à ce que les molécules du type de Cl_2 et N_2 , à chaque instant, fût-il très bref, acquièrent une structure dipolaire, en vertu de quoi une certaine attraction est exercée par un atome sur l'autre. En même temps, par suite de l'action des forces de répulsion s'exerçant entre l'atome accepteur momentané (dans la sphère d'attraction du noyau duquel se trouvent à l'instant donné les électrons de la liaison de valence) et les électrons de valence (ne participant pas à la formation de la liaison) ainsi que les électrons non valents de l'atome donneur momentané (de la sphère d'attraction du noyau duquel les électrons de la liaison de valence sont écartés à l'instant donné), il s'accomplit dans la molécule une certaine fixation momentanée de la distribution considérée des électrons.

Un rôle de la plus grande importance revient dans ces phénomènes aux processus d'induction contribuant à stabiliser les dipôles labiles. Et, plus le degré de polarisation des atomes dans les molécules sera élevé, plus seront grandes les forces de résistance intramoléculaire et plus seront intenses dans les molécules les processus d'induction.

Par suite de l'empêchement des redistributions intramoléculaires des électrons de valence, il s'établit également dans les molécules non polaires une distribution privilégiée, encore que bien faiblement marquée, des électrons de valence près de l'un des atomes égaux; ce caractère privilégié prend des proportions plus accentuées pour les influences externes seulement et grandit avec leur intensité croissante.

Dans les molécules polaires, les électrons de liaison de valence sont exposés à l'action des forces d'attraction des atomes donneurs aussi bien que des atomes accepteurs et la différence des effets ne tient qu'à la grandeur des forces en jeu.

Et, par conséquent, même dans les molécules ioniques, les électrons de valence ne sont pas distribués de façon à séjourner en permanence auprès de l'un des atomes, la durée du séjour et le degré de rapprochement de ces électrons vers l'atome accepteur étant seulement bien plus grands que pour l'atome donneur.

Naturellement, lors du passage de molécules plus polaires à d'autres moins polaires, au fur et à mesure de la diminution de la différence de charges entre atomes voisins, il se produira une diminution des durées de séjour et des degrés de rapprochement des électrons de valence vers les atomes accepteurs accompagnée d'un accroissement correspondant des durées de séjour et des degrés de rapprochement des mêmes électrons vers les atomes donneurs.

La limite de cette variation est donnée par une égalité absolue

des temps de séjour et des degrés de rapprochement des électrons de valence vers l'atome donneur et l'atome accepteur.

Ainsi, à partir des molécules ioniques à localisation presque parfaite des électrons de valence, nous avons tous les degrés de transition jusqu'aux molécules non polaires pour lesquelles cette localisation des électrons de valence se laisse à peine pressentir.

Il est donc évident que toutes les formes de polarisation et de polarisabilité des molécules ont à leur base une seule cause qui se ramène à des variations dans les rapports entre les durées de séjour et les degrés de rapprochement des électrons vers des atomes.

De tout ce qui a été dit plus haut nous pouvons conclure que toutes les molécules sont polaires dans une certaine mesure et que leur passage de tel état de polarité à tel autre se ramène à un changement du degré de leur proximité ou éloignement de l'état de polarité active.

Nous envisageons comme critérium de la polarité des molécules la durée de séjour des électrons près des atomes et, au même titre, le degré de rapprochement des électrons vers les atomes.

Par conséquent, ces deux facteurs déterminent conjointement et dans une égale mesure toutes les propriétés de la matière, à commencer par la polarité, pour terminer, ainsi que nous le verrons plus loin, par l'état physique.

Tâchons maintenant de nous rendre compte des causes qui déterminent au sein des molécules la durée de séjour et le degré de rapprochement des électrons vers les atomes.

Nous sommes ici en présence de trois facteurs fondamentaux :

- 1° Différence de charges entre atomes (noyaux) ;
- 2° Force de résistance opposée par les atomes au rapprochement des électrons ;
- 3° Degré de mobilité des électrons.

Si les deux premiers facteurs relèvent de la nature des molécules, le dernier, pour sa part, est entièrement déterminé par l'intensité d'influences ioniques externes (changement de température, dissolvants, actions catalytiques diverses, caractère du milieu, réactifs, etc.).

Il est aisé de conclure de là que des changements dans les durées de séjour et dans les degrés de rapprochement des électrons vers les atomes doivent se produire non seulement au passage d'une classe de molécules à une autre, mais aussi comme conséquence du renforcement ou de l'affaiblissement des influences ioniques externes.

A l'aide de telles influences externes (c'est-à-dire d'accroissement ou d'abaissement de la température, de mise en œuvre d'un catalyseur ou d'un dissolvant approprié, de modifications du caractère du milieu, etc.), nous pouvons non seulement faire augmenter ou diminuer le degré de polarité des molécules, mais même reconstruire la molécule en entier dans un sens donné, transformant des molécules non polaires typiques en molécules ioniques et inversement.

**N° 31. — Structure et propriétés des molécules ;
par Vladimir RASUMOVSKIJ.**

(21.7.1937).

1. Structure et propriétés polaires des molécules.

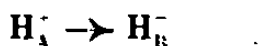
2. Application aux composés minéraux et organiques.

Envisageons les modifications des propriétés ioniques des molécules sur l'exemple de la série H_2, CH_4, NH_3, ClH .

Dans la molécule d'hydrogène, formée de deux atomes identiques, les degrés de rapprochement et les durées de séjour des électrons de valence près des atomes (noyaux) voisins sont égaux.

De ce fait, si au cours de quelque intervalle de temps très bref un des atomes d'hydrogène (H_B), dont se sont rapprochés les électrons de valence, prend une charge négative, un autre atome (H_A), par contre, dont ces électrons se sont éloignés au même instant, prend une charge positive.

Ainsi, la molécule d'hydrogène, à l'instant donné, acquiert une structure en dipôle à disposition bien déterminée (localisée) des électrons :



Cependant, au cours d'un autre intervalle de temps d'égale grandeur l'atome d'hydrogène négativement chargé (H_B), dont les électrons de valence se sont éloignés depuis, prend une charge positive, tandis que l'atome positivement chargé (H_A), en vertu d'un rapprochement des mêmes électrons qui s'est accompli précisément au même instant, acquiert une charge négative.

Il est bien évident qu'en cet instant également la molécule d'hydrogène envisagée présente une structure en dipôle avec une distribution bien déterminée (localisée) des charges, mais inverse de celle qui était constatée pour l'instant d'auparavant :



Nous voici donc amenés à reconnaître que la structure de la molécule d'hydrogène comporte deux formes tautomériques alternantes :



Ainsi donc, pour effectuer la polarisation d'une molécule d'hydrogène il nous faut déranger l'équilibre entre les deux formes tautomériques de l'hydrogène, dont chacune a une structure en dipôle, stabiliser la localisation des charges et par là même empêcher la compensation d'un moment de dipôle de la molécule par un autre moment de même grandeur et de signe contraire.

C'est ce qui est atteint en soumettant la molécule à des influences

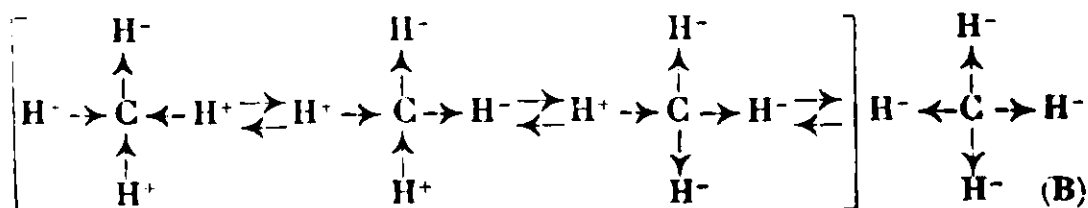
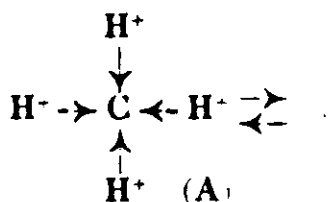
externes, grâce à une augmentation de la mobilité des électrons qui entraîne un accroissement de la durée de séjour et du degré de rapprochement des électrons de valence vers les atomes. Pour autant qu'il existe déjà dans les molécules non polaires, même en l'absence de toute action ionique, rien qu'en vertu de l'effet des forces de résistance intramoléculaire et des phénomènes d'induction, une distribution privilégiée des électrons, toute minime qu'elle soit, il est naturel qu'au fur et à mesure de l'augmentation de la mobilité des électrons croisse aussi dans la molécule non polaire la fixation privilégiée des électrons de valence près de l'un des atomes voisins.

Nous pouvons donc, en augmentant le degré de mobilité des électrons, faire passer la molécule d'hydrogène de l'état de polarité latente où la distribution privilégiée des électrons est à peine ébauchée et les atomes voisins presque identiques à l'état ionique pour lequel la fixation privilégiée des électrons de valence près de l'un des atomes est fortement prononcée et où les atomes voisins acquièrent des charges contraires. Et, en effet, les données expérimentales montrent que les atomes d'hydrogène peuvent être aussi bien anions, par exemple, dans les molécules du type de Li^+H^- que cations, par exemple, dans les molécules du type de H^+Cl^- .

Dans la molécule de méthane, l'existence d'une différence de charges entre les atomes (noyaux) d'hydrogène et ceux du carbone entraîne une différence dans les durées de séjour et les degrés de rapprochement des électrons de valence vers les atomes voisins.

C'est pour cela que la circulation des électrons de valence prend déjà dans la molécule de méthane, à la différence de celle d'hydrogène, un caractère de localisation manifeste.

D'ailleurs, puisque la durée de séjour et le degré de rapprochement des électrons de valence vers l'atome de carbone, vu la faible différence de charges entre le carbone et l'hydrogène, ne surpasse que relativement peu ces mêmes grandeurs pour l'atome d'hydrogène, le degré d'ionisation du méthane sera insignifiant. Ainsi, plus sera faible la mobilité des électrons de la molécule de méthane, plus la différence entre les durées de séjour et les degrés de rapprochement des électrons près de l'atome de carbone et celui d'hydrogène sera faiblement exprimée et, par conséquent, plus facilement se produiront les transformations tautomériques de la molécule de méthane de la forme (A) en la forme (B) :



Plus, au contraire, sera élevé le degré de mobilité des électrons, pins sera accentuée fortement au sein de la molécule de méthane la distribution privilégiée des électrons près de l'atome de carbone et partant plus grand sera le déplacement de l'équilibre entre les formes tautomériques de la molécule de méthane en faveur de la forme (A).

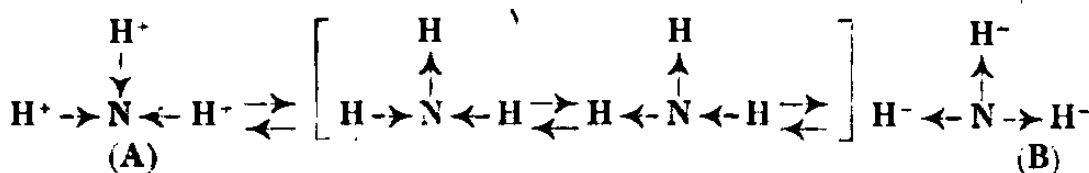
Nous arrivons donc à la conclusion que pour un haut degré de mobilité des électrons la molécule de méthane doit passer à l'état ionique où les atomes d'hydrogène portent une charge positive nettement prononcée, tandis que l'atome de carbone porte une charge négative nettement prononcée.

Une preuve de l'ionicité du méthane est donnée par le fait que les molécules de méthane forment des sels facilement hydrolysables du type de Be_2C et de C_3Al_4 .

Puisque la différence de charges entre l'atome d'azote et les atomes d'hydrogène est plus grande que celle entre l'atome d'hydrogène et l'atome de carbone, le degré de rapprochement et la durée de séjour des électrons de la liaison de valence H-N près de l'atome d'azote seront de façon correspondante plus grands que ceux des électrons de la liaison de valence H-C près de l'atome de carbone.

Il en résulte que dans la molécule d'ammoniaque les électrons de valence seront plus solidement fixés près de l'atome d'azote que dans la molécule de méthane près de l'atome de carbone.

Par conséquent, les transformations tautomériques de la molécule d'ammoniaque d'une forme dans l'autre :

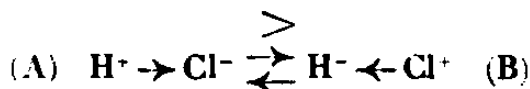


seront entravées dans une plus forte mesure que pour la molécule de méthane. Il est évident que pour la molécule d'ammoniaque le passage à l'état ionique doit s'accomplir bien plus facilement que pour la molécule de méthane.

C'est pour cette raison que nous voyons se former si facilement les sels d'ammoniaque du type de NH_2Li et de NH_2Na .

Comme la différence de charges entre l'hydrogène et le chlore est bien plus considérable qu'entre l'hydrogène et l'azote, la localisation des électrons doit être, dans la molécule de ClH , bien plus fortement prononcée que dans la molécule d'ammoniaque.

En conformité avec cela, l'équilibre entre les formes tautomériques de la molécule ClH (A) et (B) :



doit être bien plus fortement déplacé du côté de la forme tautomérique dans laquelle l'atome de chlore est chargé négativement et l'atome d'hydrogène positivement. Ainsi donc, en juxtaposant les molécules de NH_3 et de ClH , nous devons reconnaître cette dernière comme étant bien plus fortement polaire.

Pour faire passer la molécule ClH de la forme ionique à charges nettement opposées du chlore et de l'hydrogène à l'état de polarité latente, il n'y a qu'à faire diminuer la mobilité de ses électrons. Au fur et à mesure de cette diminution devra également décroître la différence entre les durées de séjour des électrons de valence près des atomes de chlore et d'hydrogène.

En même temps aussi, le passage de la molécule ClH d'une forme tautomérique en l'autre se trouvera empêché dans une moindre mesure et la différence de caractère électrochimique entre les atomes de chlore et d'hydrogène ira en s'effaçant.

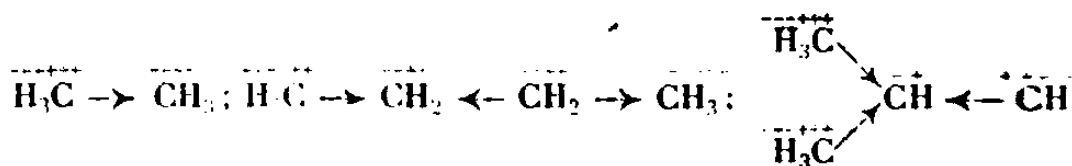
En abaissant au minimum le degré de mobilité des électrons, nous obtiendrons l'établissement d'un équilibre complet entre les formes tautomériques de la molécule, laquelle deviendra non ionique (à polarité latente).

Une vérification immédiate de la structure tautomérique de la molécule de ClH nous est fournie par l'existence des molécules de l'acide chlorhydrique liquide pur et du même acide à l'état ordinaire, liées entre elles par des transitions réciproques.

La considération de la série de molécules en question nous conduit directement à la conclusion que les passages des molécules polaires et non polaires de l'état ionique à l'état non ionique s'effectuent de front avec un changement complet du caractère électrochimique de leurs atomes. Cela nous oblige à faire des réserves quant à la division des atomes et groupes atomiques, proposée par Ingold, en nucléophiles (cédant leurs électrons) et en électrophiles (acquérant des électrons), vu que nous avons d'une part tous les degrés de transition reliant les atomes nucléophiles aux électrophiles et que d'autre part chaque atome électrophile peut devenir nucléophile et vice versa.

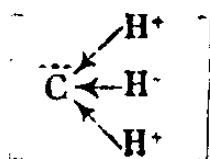
Passons maintenant à la détermination du degré d'ionicité des formes polaires stables des molécules de composés organiques proches par leur structure.

A cette fin nous ferons d'abord une comparaison entre les formes polaires des molécules de l'éthane, du butane normal et de l'isobutane :

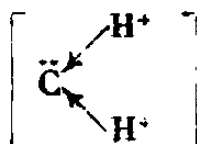


Dans cette suite de molécules, le degré d'ionisation dépend directement de la force de résistance opposée par les atomes au rapprochement des électrons.

Dans le groupe CH_3 , nous avons près de l'atome de carbone les électrons de liaisons de valence avec trois atomes d'hydrogène :



dans le groupe CH_2 , il y a près de l'atome de carbone les électrons de liaisons de valence avec deux atomes d'hydrogène :



tandis que dans le groupe CH il ne se trouve près de l'atome de carbone que les électrons de liaison de valence avec un seul atome d'hydrogène :



Puisque la charge négative de l'atome de carbone du groupe CH_3 est supérieure à celle de l'atome de carbone du groupe CH_2 , il est naturel que la force de résistance opposée au rapprochement des électrons de la liaison de valence $\text{C}-\text{C}$ près de l'atome de carbone du groupe méthylique sera plus grande que celle qui s'exerce près de l'atome de carbone du groupe méthylénique. Il va de soi que, de même, la force de résistance au rapprochement des électrons de la liaison de valence $\text{C}-\text{C}$ sera près de l'atome de carbone du groupe CH encore moindre que près de celui du groupe CH_2 . Il en résulte que la durée de séjour et le degré de rapprochement des électrons de valence vers l'atome de carbone du groupe CH_2 seront plus grands que pour celui du groupe CH_3 , mais moindres que pour celui du groupe CH .

Ainsi donc, dans la suite donnée de molécules, la localisation des charges ira en croissant de la molécule d'éthane à celle d'isobutane.

Par conséquent, en ce qui concerne le degré d'ionisation, la forme polaire de la molécule d'isobutane doit surpasser celle de la molécule de butane normal, laquelle, à son tour, surpasse celle de la molécule d'éthane. Il est bien évident, d'ailleurs, que dans ces molécules, les groupes CH doivent être les plus ionisés, les groupes CH_2 le seront moins et les groupes CH_3 moins encore.

Et en effet, il résulte des données expérimentales disponibles que pour leur aptitude réactionnelle ces groupes se rangent dans l'ordre sus-indiqué.

Si nous juxtaposons les formes polaires des molécules de butane normal et de pentane normal :



nous remarquerons aussitôt que dans la molécule de pentane normal les électrons de la liaison de valence $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2$ sont, tant au commencement qu'à la fin de la chaîne, plus solidement fixés aux

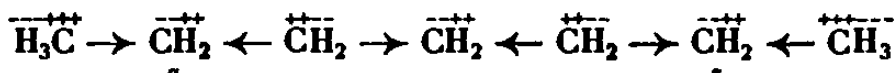
atomes de carbone des groupes CH_2 . Par contre, dans la molécule de butane normal les électrons d'une liaison de valence $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2$ sont plus solidement fixés à l'atome de carbone du groupe CH_2 , tandis que ceux de l'autre liaison de valence $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2$ sont plus solidement fixés à l'atome de carbone du groupe CH_3 .

Puisque la durée de séjour et le degré de rapprochement des électrons de valence vers l'atome de carbone du groupe CH_2 sont plus grands que vers celui du groupe CH_3 , il est naturel que la localisation des charges soit également plus fortement prononcée dans la molécule de pentane normal que dans celle du butane normal.

C'est pour cela que nous devons attribuer à la forme polaire de la molécule de pentane normal à nombre impair d'atomes de carbone un degré d'ionisation plus élevé qu'à celle de la molécule de butane normal à nombre pair d'atomes de carbone.

Voyons maintenant si tous les groupes CH_2 , dans les molécules du type de l'heptane normal et d'autres homologues supérieurs des hydrocarbures saturés, sont équivalents au point de vue de la polarité.

Il faut répondre à cette question par la négative, vu que dans les molécules du type de :



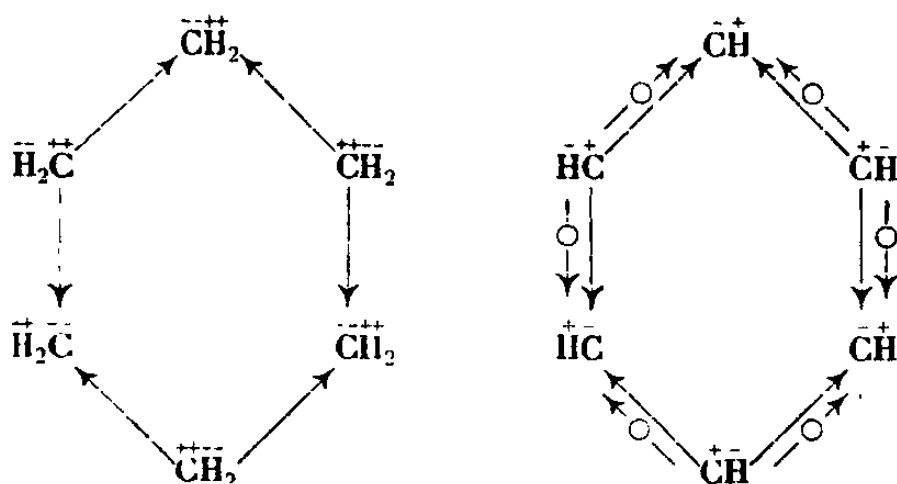
la différence de charges entre atomes de carbone des groupes CH et des groupes CH_2 est plus grande qu'entre atomes de carbone de deux groupes CH_2 égaux.

En accord avec cela les durées de séjour et les degrés de rapprochement des électrons de valence vers les atomes de carbone négativement chargés des groupes CH_2 seront plus grands que vers les autres atomes de carbone négativement chargés des groupes CH_2 de la chaîne.

De là nous devons conclure que dans les formes polaires des molécules d'hydrocarbures saturés l'aptitude réactionnelle des groupes CH_2 situés à l'extrémité de la chaîne doit être plus grande que pour les autres groupes CH_2 des mêmes molécules (M. Konovalov, 1893).

Comme les durées de séjour et les degrés de rapprochement des électrons vers les atomes de carbone du groupe CH sont plus grands que vers ceux du groupe CH_2 , il est aisé d'en inférer que la localisation des charges doit être plus fortement prononcée dans la forme polaire de la molécule de benzène que dans celle de la molécule de cyclohexane.

Il en résulte que le degré d'ionisation de la forme polaire (active) de la molécule de benzène doit être supérieur à celui de la forme correspondante de la molécule de cyclohexane. Cette conclusion s'accorde parfaitement avec les aptitudes réactionnelles effectives du benzène et du cyclohexane.



Le symbole $\text{---}\bigcirc\text{---}$ nous sert à désigner les électrons de valence libres (non accouplés).

N° 32. — Structure et propriétés des molécules. II. Structure et propriétés acides et basiques des molécules ; par Vladimir RASUMOVSKIJ.

(27.7.1937.)

La considération des propriétés acides et basiques des molécules en relation avec les durées de séjour et les degrés de rapprochement des électrons de valence vers les atomes permet d'établir l'existence de nombreux degrés de transition entre les molécules d'acides forts et de bases fortes.

En même temps, il ressort directement de la nature intrinsèque des rapports de dépendance en question que même les molécules d'acides et de bases les plus proches entre elles par leur constitution présentent des structures électroniques différentes.

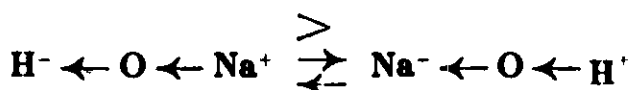
Par conséquent, chaque molécule doit avoir en propre son degré particulier d'acidité ou de basicité.

Le caractère de la charge des atomes d'hydrogène se trouve en plein accord avec la plus ou moins grande localisation des électrons de valence dans leur circulation au sein de la molécule.

Proposons-nous la tâche d'examiner systématiquement les variations des propriétés basiques et acides des molécules en relation avec le degré différent de localisation des électrons de valence.

Attendu que dans les molécules du type HONa la différence de charge entre le sodium et l'oxygène est plus nettement marquée qu'entre l'hydrogène et l'oxygène (*), le degré de rapprochement et la durée de séjour des électrons de valence vers l'atome d'hydrogène seront plus grands que vers l'atome de sodium :

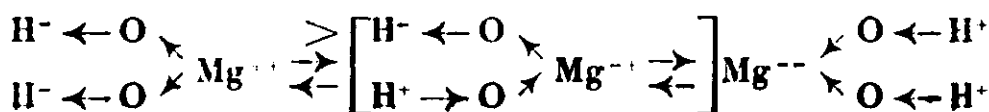
(*) Citons à l'appui le fait que dans les molécules de LiH et de NaH c'est l'hydrogène qui est anion.



Il s'ensuit directement que dans la molécule de HONa les électrons de valence seront pins solidement fixés à l'atome d'hydrogène qu'à l'atome de sodium, ce qui fait que le caractère électro-négatif de l'hydrogène faisant partie de ce genre de molécules doit se manifester nettement.

Les molécules du type HONa sont donc des bases fortes,

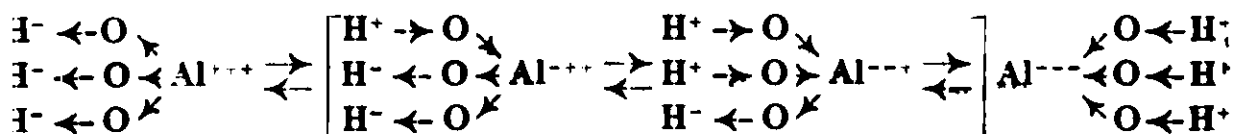
La différence de charge entre le magnésium et l'oxygène étant plus faible que pour le sodium et l'oxygène, les électrons de valence de la liaison Mg-O, dans la molécule de (HO)₂Mg, seront quelque peu plus fortement fixés à l'atome de magnésium que ceux de la liaison Na-O ne le sont dans la molécule de HONa à l'atome de sodium :



Pour cette raison, bien que l'équilibre entre les deux formes tautomères extrêmes de (HO)₂Mg soit déplacé vers la molécule à atomes d'hydrogène négativement chargés, ce déplacement sera moins accentué que dans le cas de HONa.

Il faut en conclure que (HO)₂Mg est une base plus faible que HONa.

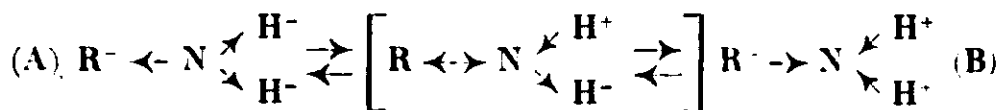
Or, comme dans la molécule de (HO)₃Al la différence de charges entre l'aluminium et l'oxygène est reconnue encore moindre que pour le magnésium et l'oxygène dans la molécule de (HO)₂Mg, le déplacement de l'équilibre entre les formes tautomères de la molécule de (HO)₃Al doit être moins sensible encore :



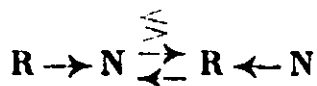
C'est pour cela que les molécules de (HO)₃Al présentent un caractère franchement amphotère.

Il est bien évident, d'autre part, que la différence de charges entre le silicium et l'oxygène sera sensiblement plus faible que pour l'aluminium et l'oxygène. En même temps, la différence de charges entre l'hydrogène et l'oxygène est bien plus nettement marquée qu'entre le silicium et l'oxygène. Il en résulte que le degré de rapprochement et la durée de séjour des électrons de valence vers les atomes de silicium seront bien plus grands que vers les atomes d'hydrogène et, par suite, les charges positives des atomes d'hydrogène seront plus solidement localisées dans la molécule de SiO₄H₄ que les charges négatives.

En conséquence, nous constatons un certain déplacement de l'équilibre entre les formes tautomères de la molécule de (HO)₄Si :



Les différentes mesures du déplacement de l'équilibre entre les formes tautomères des amino-composés (A) et (B) tiennent à la plus ou moins forte localisation des charges dans les radicaux organiques liés aux atomes d'azote ou, autrement dit, dépendent du régime de circulation des électrons des liaisons C-N :



Dans les molécules des amines aliphatiques, la durée de séjour et le degré de rapprochement des électrons de valence vers les atomes de carbones des groupes CH_3 et CH_2 sont bien moindres que vers les atomes de carbone des groupes CH dans les amines aromatiques et, d'autre part, les forces de résistance intramoléculaire s'exerçant au sein des molécules des amines aromatiques sont bien plus grandes que celles qui ont trait aux amines aliphatiques.

Par conséquent, ce sont les molécules des amines aromatiques qui doivent correspondre dans une plus grande mesure à la structure de la forme tautomère (B), dans laquelle les électrons des liaisons de valence C-N et H-N se localisent près du noyau de l'atome d'azote muni d'une plus grande charge positive que les noyaux de carbone et d'hydrogène.

Dans la série des amines aliphatiques, la distribution des charges est plus labile que pour les amines aromatiques. De ce fait, pour un quelconque intervalle de temps déterminé les molécules des amines aliphatiques conserveront plus longtemps la forme tautomère (A) que les molécules, correspondantes par la structure, des amines aromatiques. C'est pour cette raison que les propriétés basiques des amines aromatiques sont nettement plus faibles que celles des amines aliphatiques.

Confrontons maintenant les molécules cycliques du pyrrole et du tétrahydropyrrole.

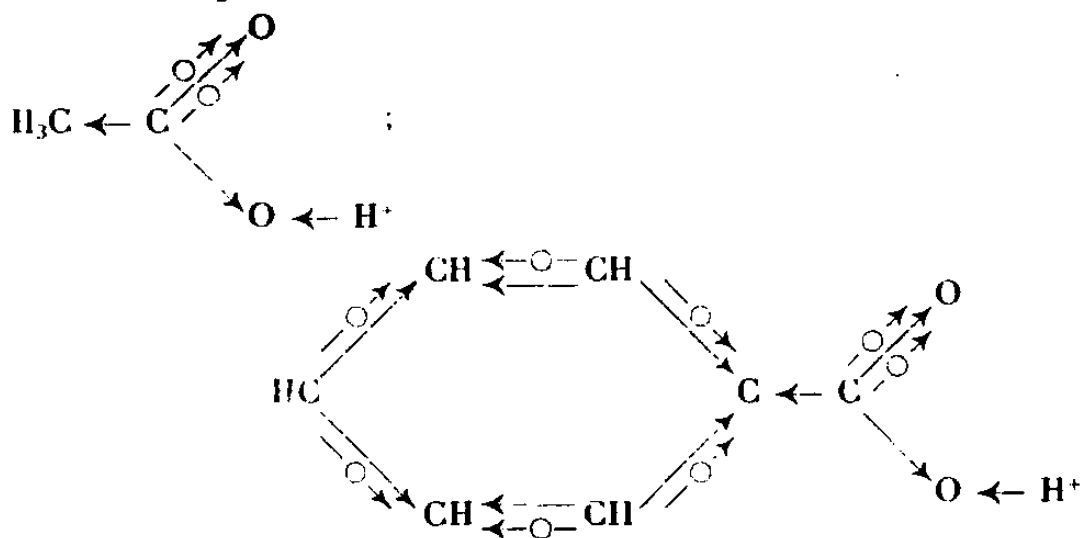
Si dans la molécule de pyrrole les électrons de la liaison de valence C-C se trouvent près des atomes de carbone des groupes méthiniques, les électrons de la même liaison de valence, dans la molécule de tétra-hydropyrrole, se trouvent près des atomes de carbone des groupes méthyléniques. Et, comme la durée de séjour et le degré de rapprochement des électrons de valence sont bien plus grands pour les atomes de carbone des groupes CH que pour ceux des groupes CH_2 , les forces de résistance intramoléculaire seront bien plus grandes dans la molécule de pyrrole que dans celle de tétrahydropyrrole.

Il en résulte avec une évidence parfaite que la localisation des charges dans la molécule de pyrrole, correspondant dans le groupe NH au caractère négatif de l'atome d'azote et au caractère positif de l'atome d'hydrogène, sera plus fortement marquée que dans la molécule de tétrahydropyrrole.

Par conséquent, le pyrrole est un acide faible, tandis que le tétrahydropyrrole est une base assez forte.

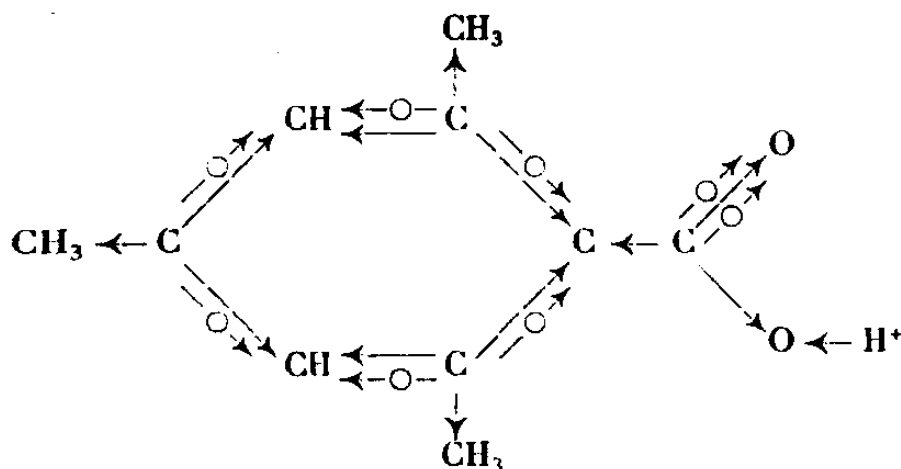
Ces exemples passés en revue, considérons maintenant au point de vue de leur degré d'acidité les molécules des acides organiques.

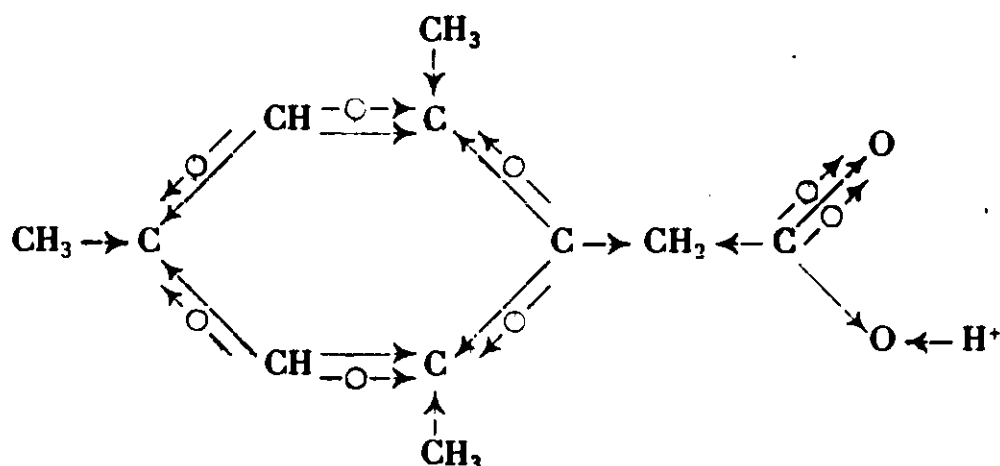
Commençons par les acides acétique et benzoïque. Conformément au fait que les durées de séjour et les degrés de rapprochement des électrons de valence vers les atomes de carbone des groupes CH_3 sont bien moindres que vers les atomes de carbone non hydrogénés et vers ceux des groupes CH , les forces de résistance intramoléculaire et la localisation des charges seront sensiblement plus grandes dans la molécule d'acide benzoïque que dans celle d'acide acétique.



L'ionisation de la molécule d'acide benzoïque et le caractère positif de son atome acide, à savoir de l'atome d'hydrogène, s'exprimeront d'une façon bien plus accentuée que dans le cas de la molécule d'acide acétique. Nous voyons par conséquent que l'acide benzoïque doit, pour la force de l'acidité, dépasser de beaucoup l'acide acétique.

Dans la molécule d'acide mésitylène = formique, les électrons de la liaison de valence $\text{C} - \text{CH}_3$ se trouvent près des atomes de carbone des groupes CH_3 . Par contre, dans la molécule d'acide mésitylène-acétique les électrons de la liaison de valence $\text{C} - \text{CH}_3$ se trouvent près des atomes de carbone non hydrogénés :

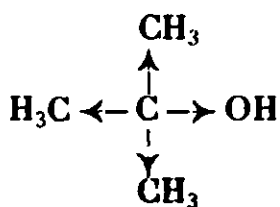




Eu égard à ce que la durée de séjour et le degré de rapprochement des électrons de valence vers les atomes de carbone des groupes CH_3 sont de beaucoup moindres que vers les atomes de carbone non hydrogénés, les forces de résistance intramoléculaire et le degré de localisation des charges doivent être le plus souvent plus grandes dans la molécule d'acide mésitylène-acétique que dans celle de l'acide mésitylène-formique. Nous pouvons en déduire que le degré d'ionisation de la molécule d'acide mésitylène-acétique ainsi que la grandeur de la charge positive et partant la réactivité de l'atome d'hydrogène du carboxyle de l'acide mésitylène-acétique doivent être bien supérieurs à ceux de l'acide mésitylène-formique (Victor Meyer).

De même, les propriétés acides et basiques varient grandement dans la série des alcools selon l'atome de carbone près duquel se trouvent les électrons de liaison de valence dans chaque molécule.

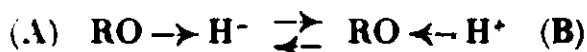
Ainsi, dans la molécule de triméthyl-carbinol les électrons de la liaison de valence $\text{C}-\text{C}$ se trouvent près des atomes de carbone des groupes CH_3 .



tandis que dans la molécule de triphényl-carbinol ces mêmes électrons se trouvent près des atomes de carbone non hydrogénés des groupes C_6H_5 (page suivante).

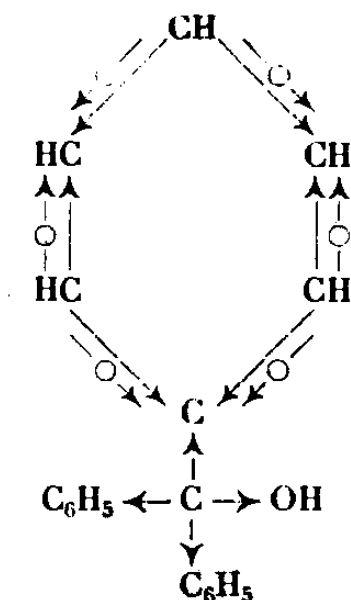
De la sorte, la localisation des charges dans la molécule de triméthyl-carbinol doit être sensiblement moindre que dans celle de triphényl-carbinol.

Nous appuyant sur cette conclusion nous pouvons dire que l'équilibre entre les deux formes tautomères des alcools :



doit être plus fortement déplacé du côté de la forme (B) dans la molécule du triphényl-carbinol que dans celle du triméthyl-carbinol.

Par suite, les propriétés acides doivent être plus fortement accentuées dans la molécule du triphényl-carbinol que dans celle du triméthyl-carbinol.



Pour résumer ce qui a été exposé concernant les rapports entre la structure et les propriétés acides et basiques des molécules des composés minéraux et organiques, nous arrivons à la conclusion qu'il existe toutes les gradations dans la transition entre molécules de caractère acide nettement tranché et molécules de caractère basique nettement tranché ; et que même les molécules d'acides et de bases les plus proches entre elles par leur structure ont tout de même des structures électroniques différentes et que de ce chef chacune a en propre son degré particulier d'acidité ou de basicité.

De plus, en faisant varier le caractère de localisation des charges au sein des molécules, c'est-à-dire en faisant varier les durées de séjour et les degrés de rapprochement des électrons vers les atomes, nous pouvons donner aux molécules d'acides des propriétés de bases ou tout aussi bien faire prendre aux molécules de bases des propriétés d'acides.

C'est pour cette raison que même des molécules d'acides forts du type de NO_3H et de SO_4H_2 réagissent par exemple, avec le benzène et d'autres hydrocarbures aromatiques, comme des bases.

Au fond de toutes ces transformations nous voyons la nature tautomérique des molécules découlant de la circulation incessante des électrons de valences.

Dans les molécules d'acides forts ainsi que dans les molécules fortement ionisées, les électrons de valences se trouvent toujours sous l'influence des forces d'attraction tant des atomes accepteurs que des atomes donneurs, la seule différence entre ces deux catégories d'atomes consistant dans la grandeur de leur force d'attraction.

Cela nous permet d'affirmer que, aussi grand que soit le degré d'acidité de la molécule, l'équilibre entre les deux formes tautomères de la molécule d'acide (forme à propriétés d'acide et forme à propriétés de base) sera déplacé du côté de la forme moléculaire

à propriétés acides aussi fortement que l'on voudra, sans toutefois l'être jamais totalement.

Par conséquent, un acide fort doit présenter quand même de faibles signes de basicité, c'est-à-dire avoir (en très petite quantité) des ions OH^- , dont le nombre diminue avec l'accroissement de l'acidité, sans toutefois jamais atteindre zéro.

C'est donc la durée de séjour et le degré de rapprochement des électrons vers les atomes que nous devons considérer comme le critérium unique des propriétés polaires, acides et basiques des molécules.

N° 33. — Etudes sur la transposition allylique. VII. L'acétochlorure d'allylidène ; par Albert KIRRMANN.

(11.10.1937.)

Ce travail complète un mémoire précédent dans lequel a été décrit le chlorure de β -acétoxyallyle, obtenu par suite d'une transposition probable. Le mécanisme des réactions observées est précisé, et la transposition envisagée est prouvée par isolement et étude du composé primaire, l'acétochlorure d'allylidène.

Dans un mémoire récent (1), j'ai montré que l'action du gaz chlorhydrique sur le diacétate d'allylidène conduisait non à une addition de ClH sur la double liaison, mais à une substitution du chlore à un groupe acétoxy. On pouvait envisager la formation de deux isomères, I ou II :



Le point d'ébullition et les réactions chimiques du produit obtenu sont incompatibles avec la formule I et conformes à la formule II. Ce n'est qu'après la substitution que se produit l'addition, conduisant au dichlorure :



Il restait à éclaircir le mécanisme de cette réaction inattendue. C'est le sujet du présent mémoire.

Une première hypothèse avait déjà été discutée précédemment : la formation primaire du produit d'addition



avec élimination spontanée d'acide acétique. Une nouvelle expérience a confirmé que cette hypothèse était inadmissible. Le composé dichloré (III) auquel il n'avait pas été possible d'enlever ClH pour passer à l'un des monochlorures (I ou II), a été attaqué par

l'acétate d'argent. Il se produit l'échange d'un atome de chlore, et l'on obtient le diacétate IV, aisément distillable. On constate donc à nouveau la stabilité de ce corps, déjà préparé par une autre voie (2). S'il se formait réellement d'une façon appréciable dans la préparation du chlorure II, on devrait observer facilement le palier de distillation qui lui correspond (110-112° sous 11 mm.). Or les seuls produits de queue réellement observés, ont leur palier au delà de 120°.

Ces mêmes réactions permettent de réfuter une autre hypothèse. On aurait pu penser que deux molécules de ClH agissent très rapidement pour former le dichlorure III, qui à la distillation perdrait l'une des deux pour donner le chlorure II. Or, le dichlorure est stable.

Au contraire, l'hypothèse d'une formation primaire du chlorure I avec transposition allylique conduisant à II est compatible avec toutes les données et étayée par les expériences nouvelles. Pour cela il était essentiel d'entreprendre l'obtention effective du chlorure I. J'ai réussi à le préparer par action du chlorure d'acétylène sur l'acroléine. Il bout effectivement à la même température (37° sous 12 mm.) que son analogue saturé que j'avais préparé précédemment, donc 28° plus bas que l'isomère II. Pour confirmer sa structure, j'ai fixé du gaz bromhydrique, et j'ai oxydé le produit. Il en résulte de l'acide β -bromopropionique, alors que II avait donné, dans les mêmes conditions, l'acide chloré correspondant.

A vrai dire, on n'obtient pas l'acide bromé pur, mais mélangé d'acide chloré difficilement séparable par cristallisation. Les deux acides semblent être isomorphes. Mais c'est l'acide bromé qui domine nettement. La présence d'acide chloré s'explique par une isomérisation partielle de I en II pendant la fixation.

Ce résultat est confirmé par les essais d'addition de ClH . J'ai montré dans le précédent mémoire que le chlorure II fixait assez facilement BrH , mais était plutôt réfractaire à l'addition de ClH . Dans l'action de ClH sur l'acétochlorure I, on isole effectivement, à côté du dichlorure attendu, le chlorure isomérisé II. L'isomérisation est donc plus facile que l'addition. On confirme ainsi une observation antérieure sur le mécanisme de la transposition allylique (3). Nous avons en effet montré, sur un autre exemple, que cette migration était un phénomène direct et ne pouvait pas se ramener à une addition primaire, suivie d'élimination spontanée.

Cette isomérisation peut s'observer de multiples façons. Si l'on effectue la préparation sans précaution, on n'obtient pas l'acétochlorure mais seulement son isomère. Dans une préparation réussie, le produit distille en majeure partie vers 40° sous 12 mm., mais on observe toujours un deuxième palier plus ou moins important vers 70°. L'acétochlorure pur ne peut pas être distillé à la pression atmosphérique. Il se décompose en partie en formant de l'acroléine et s'isomérisé en même temps. A froid il ne se conserve que quelques jours. Dans les produits transformés, caractérisés par un palier de distillation aux environs de 70° sous 12 mm., on identifie effectivement le chlorure II. Mais on n'y arrive que par des distillations très soignées. On trouve en même temps du dichlorure III,

probablement souillé de diacétate d'allylidène. L'isomérisation spontanée est donc accompagnée de réactions accessoires, consistant probablement en décompositions partielles, suivies de resynthèse. Là encore il ne se forme pas de diacétate IV, mais d'autres produits bouillant pins haut, non identifiés.

Il restait à mettre en évidence la présence effective de chlorure I dans le mélange réactionnel servant à préparer II. L'allure de la distillation donne déjà une indication. Dans le premier tour de distillation on observe, malgré une bonne colonne à spirales, un palier très vague de 25 à 40° sous 12 mm. puis un deuxième palier au delà de 60°. Le premier palier est formé par de l'acide acétique entraînant des produits chlorés. Au deuxième et troisième tour le palier de l'acide acétique se précise aux environs de 25°, et le produit chloré s'accumule vers 65°. Si vraiment le produit chloré était uniquement et d'emblée le corps de formule II, on devrait avoir une assez bonne séparation dès le premier tour, grâce au 40° d'écart des points d'ébullition. L'existence d'un produit bouillant à 37° et qui se transforme lentement est bien plus vraisemblable.

Une preuve plus nette a été apportée par l'effet Raman. Le mélange réactionnel a été soumis à une distillation rapide pour isoler grossièrement la fraction de 80 à 40°. C'est là-dessus qu'on a pris un spectre Raman. On y voit nettement deux raies de fréquences 1645 et 1676, alors que les fréquences éthyléniques des deux chlorures I et II, déterminées par ailleurs sur des échantillons purs, ont été trouvées respectivement à 1647 et 1675. Le mélange contient donc effectivement, à côté du chlorure isolé, l'isomère I dont on pouvait supposer l'existence.

DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX.

Diacétate de β-chloropropylidène $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)_2$.

17 g. de dichlorure III ont été chauffés pendant une heure au bain-marie avec 17 g. d'acétate d'argent en solution acétique, puis portés à l'ébullition pendant quelques minutes. Après refroidissement, on a dilué d'éther, filtré, distillé. L'acide acétique passe à 23-24° sous 12 mm., presque sans halogène, puis il distille un peu de produit de 70 à 85°, enfin on a un palier net à 110-112° sous 11 mm. $d_{19} = 1,196$; $n_{19} = 1,4375$; R. M. trouvé 42,64, calculé 42,71. Le produit cristallise par refroidissement. Après recristallisation dans le cyclohexane, il fond à 41°.

Analyse ()*. — Subst. 0,9103. — Tr. : HONa 32,7. — Calc. : 32,4. — Tr. : NO_3Ag 10,75. — Calc. : 10,8.

Acétochlorure d'allylidène $\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CHCl}.\text{OCOCH}_3$.

Dans 0,6 molécule de chlorure d'acétyle fraîchement distillé, on ajoute par portions 0,5 molécule d'acroléine. Le mélange réagit

(*) Analyses par voie aqueuse, cf. *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937. 4, 506.

lentement et chauffe spontanément au bont d'un certain temps (1/2 heure ou pins). On ramène en dessous de 30° en refroidissant le ballon dans l'eau glacée. Le produit jaunit, on laisse reposer une nuit et on distille. On obtient généralement, après très peu de têtes, entre 35 et 45 g. de produit passant de 32 à 40° sous 12 mm., puis 5 à 10 g. au delà de 60°. Les rendements sont assez variables. Dans quelques cas il n'y a pas eu échauffement spontané et le mélange est resté incolore. Il a fallu alors chauffer deux heures à reflux. Un chauffage trop prolongé produirait l'isomérisation.

Voici les constantes du produit : $E_{b_{12}}$: 37° ; $d_{20} = 1,111$; $n_{20} = 1,4325$; R. M. 31,43 ; calculé 31,35.

Analyse. — Sbst., 0,1624. — Tr. : HONa 24,6. — Cal. : 24,2. — Tr. NO₃Ag : 12,0. — Calc. : 12,1.

Les produits de queue contiennent l'isomère. On trouve en effet un palier 65-67° sous 12 mm. ; $d_{20} = 1,146$; $n_{20} = 1,461$. Les fractions suivantes sont plus denses et contiennent probablement du dichlorure III.

Isomérisation. — L'acétochlorure, abandonné à lui-même, se transforme lentement. Au bout de 24 heures, l'indice de réfraction monte d'une façon sensible (1 à 2 unités de la 3^e décimale). Au bout de 6 semaines la distillation ne permet plus de retrouver qu'environ 10 à 15 0/0 de produits aux environs de 37°, le reste passe au delà de 60°. Les produits transformés sont multiples. Après plusieurs tours de distillation, on isole :

1° Un palier 64-65° ; $d_{18} = 1,142$; $n_{18} = 1,459$. C'est le produit isomérisé dont la densité est légèrement abaissée, peut-être par un peu de diacétate ;

2° Un palier 79-81° sous 11 mm. ; $d_1^8 = 1,241$; $n_{18} = 1,449$.

Analyse. — Sbst., 0,1601. — Tr. : HONa 32,25. — NO₃Ag 17,1.

C'est du dichlorure III, contenant du diacétate dont le point d'ébullition trop rapproché ne permet pas la séparation ;

3° Un palier 120-125° ; $d_{18} = 1,309$, correspondant à un produit non identifié, mais ne pouvant pas être le diacétate chloré IV.

Ce mélange est très analogue à celui des produits de queue qu'on obtient dans la préparation de l'acétochlorure.

Fixation de ClH. — On a saturé l'acétochlorure de ClH à 0°. Après une nuit de repos, la distillation donne peu de produits intérés, puis du chlorure isomérisé : $E_{b_{11}}$: 63-64° ; $d_{19} = 1,151$; $n_{19} = 1,463$; ensuite du dichlorure : $E_{b_{11}}$: 80-81° ; $d_{19} = 1,246$; enfin un peu de produit de queue passant de 120 à 125°.

La même expérience réalisée dans l'acide acétique comme solvant a donné les mêmes produits, mais sans qu'on retrouve le composé initial.

Fixation de BrH et oxydation. — 16 g. de chlorure I ont été additionnés de 9 g. de BrH sec à froid, puis oxydés par NO₃H concentré. Après dilution par l'éther, on a lavé à l'eau, puis extrait au bicarbonate. L'acide libéré se solidifie partiellement. Recristallisé dans le cyclohexane, il fond à 53-55°.

Titration acidimétrique et analyse d'halogène: Subst. 0,2218 g. —
 Trouvé: HONa, 15,2 cm³; Br 12,4 cm³; Cl 3,1 cm³.

Les trois résultats concordent pour un mélange de 80 0/0 d'acide β -bromopropionique avec 20 0/0 d'acide chloré.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) KIRRMANN, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 502.
- (2) KIRRMANN, GOUDARD et CHAHIDZADEH, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2, 2143.
- (3) KIRRMANN et RENN, *C. R.*, 1936, 202, 1934.

(Faculté des Sciences de Strasbourg,
 Laboratoire de Chimie Organique.)

N° 34. — Sur l'obtention du méthylcholanthrène à partir de l'acido cholique; par M. Ch. SANNIÉ

(25.10.1937.)

L'importance du méthylcholanthrène, comme agent cancérogène pour l'expérimentation biologique dans les recherches sur le cancer, a incité les chimistes à mettre au point des méthodes simples pour l'obtention de ce produit.

Fieser et Newman (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 961 et 1936, **58**, 248, note) ont indiqué un procédé qui permet d'obtenir, à partir de l'acide cholique, le méthylcholanthrène avec un rendement de 5,2 à 5,7 0/0. Il consiste à transformer l'acide cholique en acide déhydrocholique, puis à réduire ce dernier catalytiquement par PtO₂ en acide 3-7 dihydroxy-12-cétocholanique que l'on pyrolyse. Il se fait ainsi des norcholatriènes qui, déshydrogénés par Se, aboutissent au méthylcholanthrène.

Nous avons tenté de simplifier cette méthode en supprimant la réduction de l'acide déhydrocholique, difficile à réaliser dans un laboratoire mal outillé pour la chimie organique, et à transformer directement l'acide cholique en acide 3-7 dihydroxy-12-cétocholanique.

Il suffit, pour cela, de protéger par acétylation les deux fonctions alcooliques en 3 et 7 de l'acide cholique, puis d'oxyder, pour obtenir directement l'acide 3-7 diacétyl-12-cétocholanique, que la pyrolyse et la déshydrogénation transforment en méthylcholanthrène comme l'indiquent Fieser et Newman.

Acide 3-7 diacétyl-cholique; F. 267°. — Il a été obtenu tout d'abord par Wieland et Boersche (*Z. Physiol. Chem.*, 1920, **110**, 143) puis par Borsche (*Ber.*, 1924, **57**, 1620). Ces auteurs l'ont considéré comme le dérivé triacétylé. Plus tard, Wieland et Kapitell (*Z. Physiol. Chem.*, 1932, **212**, 269) ont montré que le corps obtenu par acétylation directe, fondant à 257°, était l'acide 3-7-diacétyl-12-hydroxycholique.

L'acétylation se réalise aisément par la méthode de Borsche. 10 g. d'acide cholique purifié sont dissous dans 500 cm³ d'acide acétique cristallisable. On y ajoute goutte à goutte, en agitant et refroidissant 30 g. de chlorure d'acétyle fraîchement distillé. Le mélange est abandonné 3 jours en flacon bouché, à la température du laboratoire, puis traité par l'eau glacée.

Le précipité impur (44 g., F. 90°) est desséché et recristallisé. Nous ne sommes pas parvenus à obtenir une cristallisation avec l'acide acétique, comme l'indique Borsche, mais on obtient de belles aiguilles blanches (rendement 20 0/0 env.) en dissolvant à chaud le produit brut dans l'alcool propylique, et en traitant la solution, assez concentrée et froide, par très peu d'éther de pétrole. Il n'est pas douteux du reste qu'une quantité importante du dérivé acétylé reste dans le résidu non cristallisable.

Oxydation du produit acétylé. — Le produit brut de l'acétylation est traité directement suivant les indications de Wieland et Kapitell. On le dissout dans un litre d'acide acétique cristallisable, et l'on ajoute à la solution 500 cm³ de solution de CrO₃ à 2 0/0 dans l'acide COOH. On termine en portant 20 à 30 minutes sur un bain-marie bouillant, concentrant dans le vide et précipitant par l'eau glacée. Un traitement par une solution de carbonate de soude à 10 p. 100 permet de se débarrasser complètement du chrome restant en solution.

L'acide impur est précipité de sa solution alcaline par ClH dilué, lavé, séché.

Pyrolyse et déshydrogénation. — Elle s'effectue exactement suivant les indications de Fieser et Newman, sur la totalité de l'acide acétylé brut.

La pyrolyse se fait 7 à 8 heures à 320-340° et l'on distille dans le vide sous 3-4 mm. On obtient 8 à 10 g. de distillat très fluorescent, qui passe de 280 à 340° (température du bain). Ce distillat est déshydrogéné 24 heures par le sélénium, l'extrait benzénique redistillé dans le vide profond, puis purifié par recristallisation du picrate. On obtient ainsi 1,5 g. de méthylcholanthrène assez impur (F. 168-169°) qu'il ne reste plus qu'à purifier complètement pour obtenir un point de fusion de 178-179°.

Aucune des opérations indiquées ci-dessus ne nécessite d'outillage spécial, et, bien que le rendement soit notablement inférieur à celui indiqué par Fieser et Newman, nous pensons qu'une méthode aussi simple pourra rendre des services dans les laboratoires de chimie biologique.

N° 35. — L'urée comme agent oxydant en présence d'acide nitreux; par Ed. JUSTIN-MUELLER.

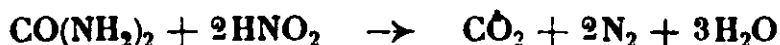
(10.12.1937.)

L'acide nitreux décompose normalement l'urée en CO_2 , azote et eau. Par contre, en présence d'une quantité suffisante de ClH , la décomposition n'est plus la même. Nous avons constaté que, dans ce cas, il se forme, simultanément ou directement, une réaction un peu différente qui dégage de l'oxygène naissant.

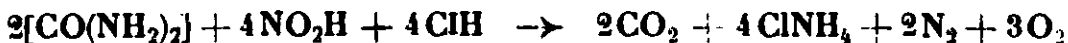
Lors de différents essais avec du nitroso- β -naphthol, soit en faisant réagir du β -naphtolate de sodium avec du nitrite de sodium, en milieu légèrement acidulé à l'acide chlorhydrique, j'ai remarqué qu'en présence d'urée, il se forme un léger précipité rouge foncé (bordeaux). Cette observation est assez surprenante car, sans cette addition, le précipité observé ne se forme pas.

A priori, le précipité rouge foncé paraît être le résultat d'une condensation par déshydratation au moyen d'un agent oxydant car, théoriquement du moins, une condensation d'un nitrosonaphthol avec de l'urée ne paraît pas vraisemblable. Et, en effet, en ajoutant à la solution aqueuse de β -naphthol sodique, acide nitreux et ClH , bien claire et filtrée, quelque peu d'eau oxygénée diluée, il se forme après quelques secondes le même léger précipité rouge foncé que celui observé en présence d'urée.

Or, l'urée, d'une façon générale, est décomposée par l'acide nitreux :



Cependant, en présence de ClH , la réaction secondaire suivante peut, simultanément, se former :



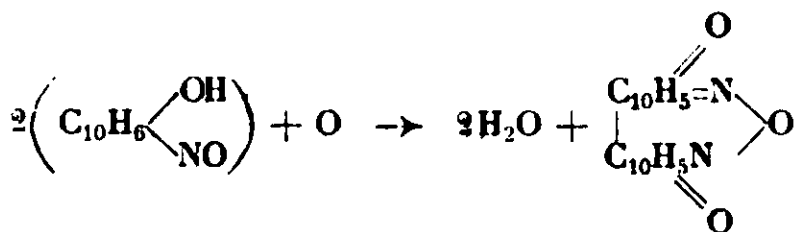
L'oxygène naissant qui se dégage, en présence d'une proportion convenable de ClH , agit par conséquent comme l'eau oxygénée dans la réaction citée. En présence d'eau, l'oxygène libéré formera de l'eau oxygénée :



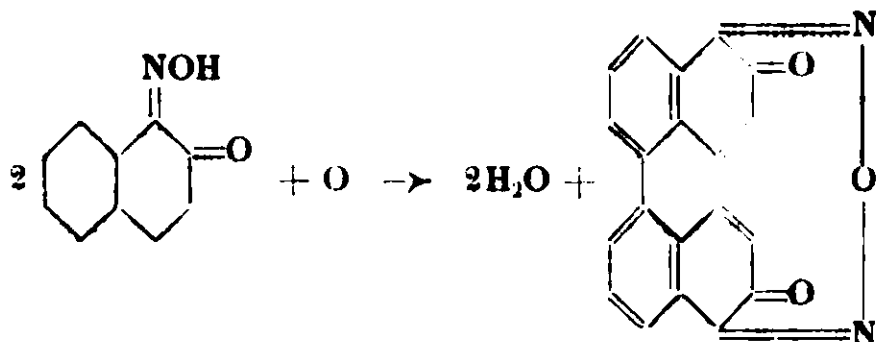
Ces réactions nous démontrent que l'urée, en présence d'acide nitreux et d'une quantité convenable d'acide chlorhydrique, peut servir d'agent oxydant.

Quant au précipité rouge foncé, il est vraisemblablement la résultante d'une condensation d'au moins deux molécules de nitroso, soit de quinoneoxime qui, dans leurs expressions la plus simple, peuvent se formuler de la façon suivante :

1° Au nitroso :



2° au quinoneoxime :



Cette dernière formule, au quinoneoxime, démontre nettement la condensation entre les fonctions NOH, ce que la première n'exprime pas clairement. Une observation faite au cours des diverses réactions vient, en outre, à l'appui de la condensation quinone-oximique : en faisant agir de l'acide chlorhydrique sur une solution diluée de β -naphtholsodique et de nitrite de sodium, il se produit d'abord une coloration jaunâtre, qui passe lentement au rouge cerise. Après un certain temps cette teinte s'atténue en devenant finalement jaune paille. En ajoutant à cette solution jaune paille, filtrée, quelque peu d'eau oxygénée diluée la teinte *pâlit* nettement et au bout de quelques secondes apparaît un léger précipité rouge bordeaux stable.

La teinte rouge cerise, au début de la réaction, est à considérer comme un stade intermédiaire entre le nitrosonaphtol $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{c} \text{NO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$

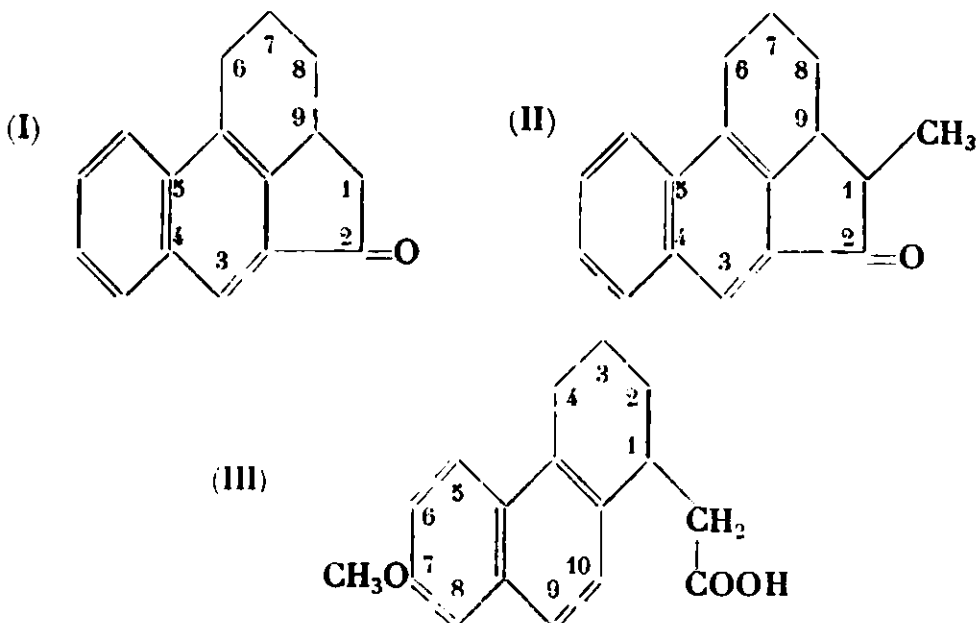
et le naphtoquinone oxime $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{c} \text{NOH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$.

Nous sommes par conséquent autorisés d'admettre que le précipité stable, rouge foncé, est le résultat d'une condensation quinoneoximique en présence d'oxygène libre.

**N° 36. — Contribution à l'étude des substances
A effet hormonique femelle (1^{re} mémoire);
par M. Joseph HOCH.**

(11.12.1937.)

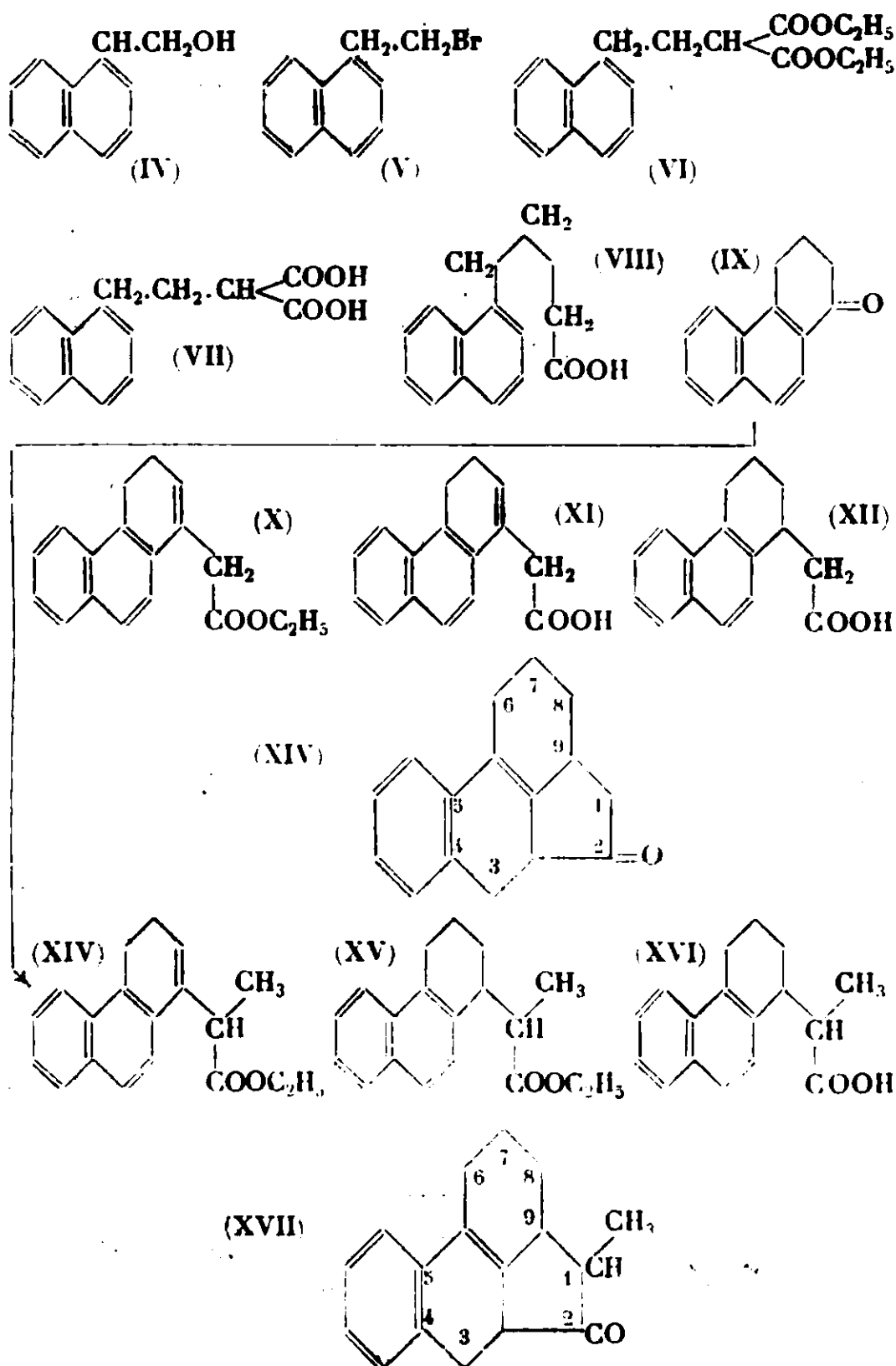
D'après les travaux récents, effectués dans le domaine des hormones sexuelles, on pouvait supposer que l'oxo-2-tétrahydro-6.7.8.9-benzo-4.5-acénaphthène (I) serait doué d'un pouvoir œstrogène. L'examen physiologique de ce composé, que j'ai réussi à préparer, a confirmé cette prévision; il possède effectivement une activité hormonique femelle. Cette découverte m'a incité à continuer mes recherches dans cette série, en vue de préparer des dérivés de ce composé. J'ai également réussi la synthèse du méthyl-1-oxo-2-tétrahydro-6.7.8.9-benzo-4.5-acénaphthène (II) dont l'examen physiologique n'est pas terminé. Les expériences tentées pour obtenir les dérivés oxhydrlés phénoliques de ces composés, ou le -OH phénolique occuperait la même position que dans les hormones naturelles, n'ont pu aboutir jusqu'ici. La cyclisation de l'acide (méthoxy-7-tétrahydro-1.2.3.4-phénanthryl-1)-acétique (III), préparé au prix d'un effort considérable, n'ayant pu être réalisée malgré l'emploi de toutes les méthodes connues.



En 1933, Butenandt réussit à établir définitivement la formule de la folliculine, la principale des hormones femelles. Depuis cette époque un nombre considérable de chercheurs s'occupent de la synthèse, soit de cette hormone, soit encore de celle des composés qui s'y rattachent tant par leur structure chimique, que par leurs activités physiologiques. Ces travaux actuellement assez avancés ont déjà enrichi la chimie organique non seulement d'une foule de produits inaccessibles jusqu'ici faute de modes de préparation, mais aussi de nombreuses méthodes ingénieuses de synthèses.

De leur côté, les recherches physiologiques ont montré que

l'action hormonique femelle ou l'action œstrogène n'est pas une activité strictement spécifique; il n'est en effet nullement nécessaire qu'un produit soit un céto-phénol, comme la folliculine, pour avoir le même effet. Certains phénols et certaines cétones relativement simples, voire même des carbures, dont la structure ne



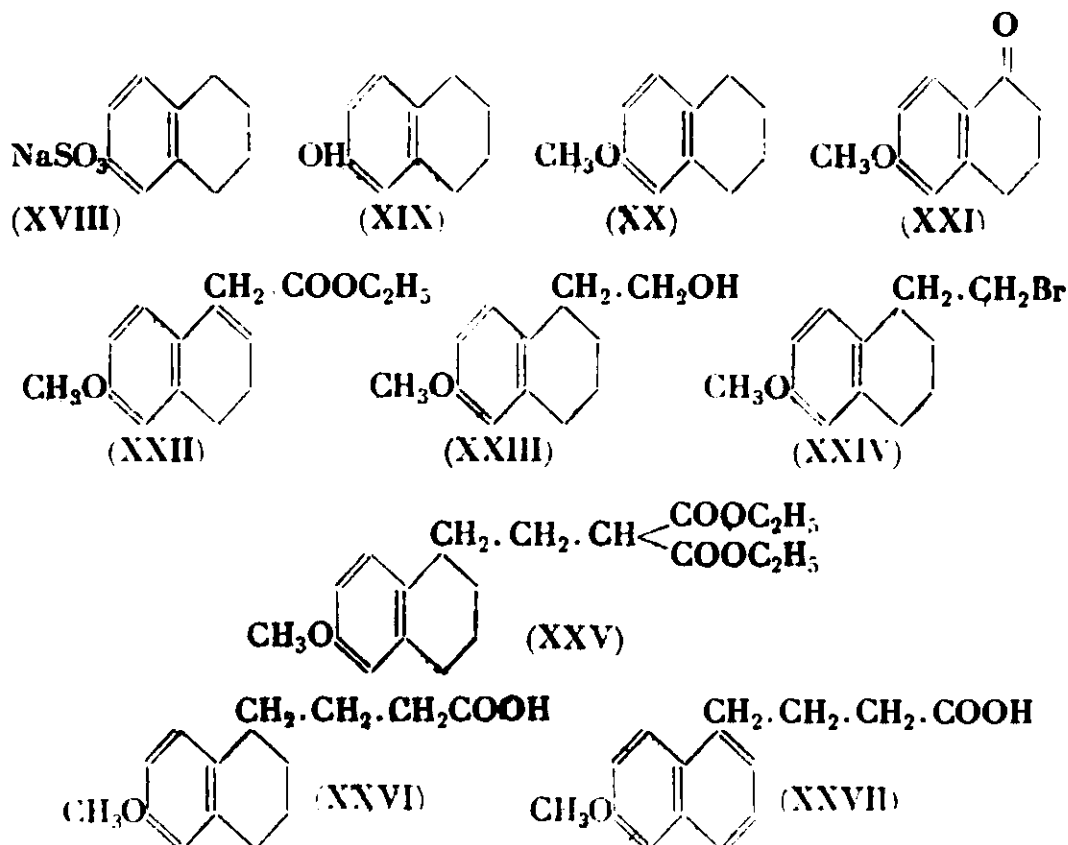
ressemble en aucune manière à celle de la folliculine, peuvent avoir une activité physiologique semblable.

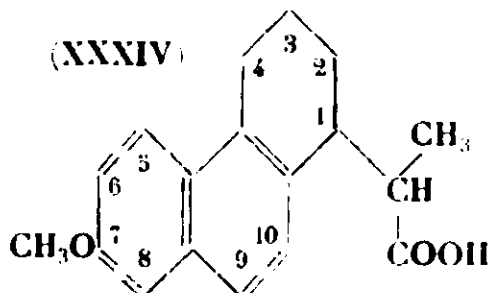
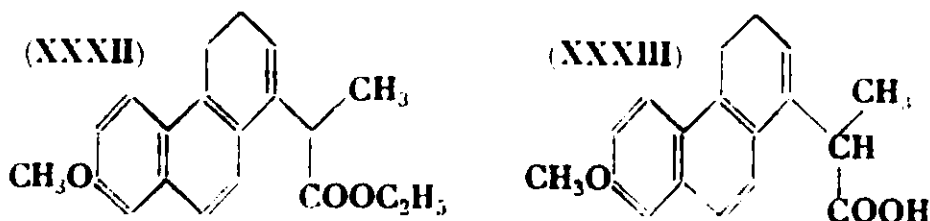
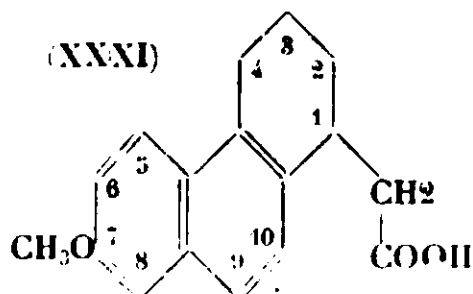
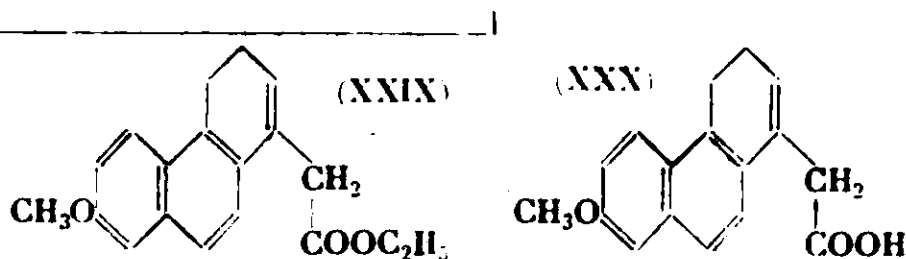
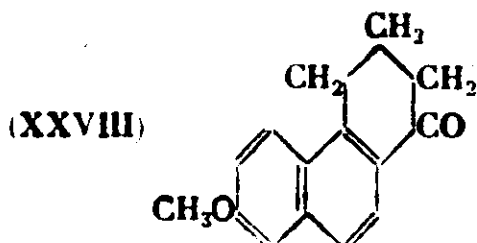
D'après les connaissances, à vrai dire encore vagues, que nous possédons sur les relations qui existent entre la constitution chimique et l'activité œstrogène, j'ai pensé que l'oxo-2-tétrahydro-6.7.8.9-benzo-4.5-acénaphène (I) serait doué d'un tel pouvoir. L'expérience a confirmé cette supposition. Le test Allen-Doisy (effectué au laboratoire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris par le professeur agrégée M^{lle} J. Lévy) a montré, que cette substance, administrée à des souris femelles castrées, produit un effet hormonal femelle qui est environ le 60^e de celui de la folliculine. Comme ce corps appartient à une série de composés encore inconnus, même au point de vue chimique, sa découverte m'a encouragé à continuer mes recherches dans ce domaine. J'ai préparé tout d'abord le méthyl-1-oxo-2-tétrahydro-6.7.8.9-benzo-4.5-acénaphène (II) ce produit ne diffère du précédent que par un CH₃ au voisinage de la fonction cétone, mais par ce fait le carbone qui le porte devient asymétrique. Je tenterai de dédoubler cette cétone si l'examen physiologique, encore en cours, donne des résultats positifs.

La synthèse de l'oxo-2-tétrahydro-6.7.8.9-benzo-4.5-acénaphène et celle du méthyl-1-oxo-2-tétrahydro-6.7.8.9-benzo-4.5-acénaphène ont exigé la succession de réactions ci-dessus.

J'ai également poursuivi la synthèse de composés de même structure dans lesquels une fonction -OH phénolique aurait occupé la même position que dans la folliculine.

Ces synthèses ont été effectuées suivant le schéma :





Je suis arrivé au dernier terme de cette série, mais jusqu'ici il ne m'a pas été possible de passer par cyclisation des acides XXXI et XXXIV aux cétones tétracycliques correspondantes, alors que les mêmes acides de la série précédente dépourvus de la fonction $-OCH_3$ se prêtent facilement à cette réaction.

L'ensemble de ces recherches a exigé un effort considérable, car bien que beaucoup des produits préparés (de IV à IX et de XVIII à XXVIII) avaient déjà été signalés, la synthèse de tous ces composés a été extrêmement laborieuse.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Alcool β -(1-naphtyl)-éthylrique (IV).

Ce composé a été préparé suivant les indications de Ruzicka (1) par action de l'oxyde d'éthylène sur le $C_{10}H_7Mg.Br$. J'ai opéré de la façon suivante : dans l'appareil habituel j'ai préparé 1 mol. de $C_{10}H_7Mg.Br$ puis refroidi le mélange à -10° . Dans ces conditions le complexe magnésien précipite. La masse de précipité a été mise en aussi petits morceaux que possible à l'aide d'un agitateur bien sec et traité ensuite goutte à goutte par l'oxyde d'éthylène (1 mol.) dissout dans 2 fois son poids d'éther anhydre refroidi à $-5 - 10^\circ$. Après une nuit de contact, j'ai chassé l'éther au bain-marie. La température de ce dernier ne doit pas dépasser 90° . Ceci est très important, car si l'on chauffe trop, le rendement est fortement abaissé par suite d'une résinification notable. Le magma sec est maintenu à 90° pendant 30 minutes, puis décomposé et traité comme d'habitude. L'alcool cherché bout à $185-190^\circ$ sous 17 mm.; cristallisé dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, il fond à 68° . Le rendement brut est, comme l'indique Ruzicka, environ 65 0/0.

Bromure de β -(1-naphtyl)-éthyle (V).

Dans 3 mol. de l'alcool IV on verse goutte à goutte 2 mol. de Br_3P à la température ordinaire. Après l'introduction du Br_3P le mélange a été chauffé au bain-marie, jusqu'à ce qu'il ne dégage plus de BrH puis versé sur glace. Il se dépose une huile lourde qui a été reprise à l'éther, la solution étherée a été lavée 5-6 fois avec une solution de $HONa$ à 3 0/0 séchée et filtrée. Après avoir chassé l'éther, il reste une huile qui est distillée sous pression réduite.

Le bromure passe entre $190-192^\circ$ sous 25 mm. Obtenu de cette manière il est toujours un peu trouble, probablement par suite de la polymérisation d'un peu de vinylnaphtalène dont on ne peut le débarrasser par distillation. Rendement 86 0/0.

 β -(1-naphtyl)-éthylmalonate d'éthyle (VI).

On dissout 1 atome de Na , dans 10 fois son poids d'alcool absolu et l'on traite la solution par 1 mol. $1/2$ de malonate d'éthyle (l'excès de malonate sert à empêcher la formation de dérivé dialcoylé). On refroidit la solution à la température ordinaire et on y ajoute, par petites quantités, 1 mol. du bromure précédent, puis on élève doucement la température au bain-marie jusqu'à douce ébullition. Cette façon d'opérer évite dans la mesure du possible la formation du vinylnaphtalène par déshalogénéation du bromure employé. Le mélange, chauffé jusqu'à ce qu'un essai prélevé ne bleuit plus le tournesol, est ensuite traité comme d'habitude. L'éther malonique déjà signalé par de Witt (2) bout à $230-232^\circ$ sous 11 mm. Rendement 73 0/0

Acide β -(1-naphtyl-éthyl)-malonique (VII).

L'éther VI saponifié dans les conditions ordinaires fournit cet acide qui, cristallisé dans un mélange d'acétone et de benzène, fond à 159°.

Analyse. — Trouvé : C, 69,67; H, 5,50. — Calculé pour $C_{15}H_{14}O_4$: C, 69,41; H, 5,42.

Acide γ -(1-naphtyl)-butyrique (VIII).

Chauffé vers 180-200°, l'acide VII perd CO_2 et fournit cet acide déjà signalé qui distille à 225-227° sous 12 mm. Cristallisé dans l'alcool, il fond à 107-108°.

Oxo-1-tétrahydro-1.2.3.4-phénanthrène (IX).

Schrøeter (3) obtint ce composé en distillant le chlorure de l'acide VIII sous pression réduite. Cette méthode fournit des rendements déplorables quand on opère sur des quantités assez élevées.

Par contre, j'ai obtenu ce produit avec plus de 70 0/0 de rendement en effectuant la cyclisation de l'acide VIII par Cl_4Sn . J'ai opéré comme suit : dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant muni en haut d'un tube à chlorure de calcium, j'ai placé x g. d'acide et 3 fois son poids Cl_4Sn anhydre, puis j'ai chauffé le mélange au bain d'huile à 105-110° pendant une heure. J'ai décomposé ensuite l'excès de Cl_4Sn par de la glace et ClH et épuisé les produits organiques par l'éther. La solution étherée fut ensuite lavée par ClH dilué, puis par une solution de $HONa$ à 5 0/0, séchée et filtrée. L'oxo-1-tétrahydro-phénanthrène brut, obtenu après l'évaporation de l'éther distille à 215-220° sous 12 mm. Cristallisé dans l'alcool, il fond à 96°.

Je rappellerai que j'ai encore obtenu ce même composé avec le même rendement en traitant le chlorure brut de l'acide VIII par Cl_3Al en milieu benzénique. Le mode opératoire est exactement le même que pour la cyclisation du chlorure de l'acide XII que je décrirai plus loin.

La tendance à la cyclisation de ce chlorure d'acide est tellement grande que, malgré la présence d'un grand excès de benzène on ne trouve pas une trace de γ -(1-naphtyl)-butyrophénone. Le même phénomène avait déjà été observé par M^{lle} Amagat (4) avec les chlorures des acides : β -phénylpropionique et γ -phénylbutyrique. Les échantillons obtenus par les 2 méthodes indiquées ont été identifiés par point de fusion mélangé avec le produit préparé d'après Schrøeter (*loc. cit.*).

Dihydro-3.4-phénanthryl-1-acétate d'éthyle (XI).

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant on met : 1 mol.,5 Zn en fil laminé, 1 mol. de la cétone IX, 5 mol. de benzène anhydre, 1 mol.,5 de bromacétate d'éthyle fraîchement distillé à la

pression atmosphérique et une parcelle de Zn ayant déjà servi à une réaction semblable, puis on porte le mélange à l'ébullition. Il se déclare immédiatement une vive réaction qui se poursuit sans chauffage. Lorsque la réaction est à peu près terminée on chauffe doucement une demi-heure; au bout de ce temps, le Zn disparaît presque totalement. On décompose le mélange réactionnel en le versant sur SO_4H_2 à 15 0/0 dans lequel on a mis quelques morceaux de glace. La solution benzénique décantée est ensuite lavée 8 à 10 fois avec SO_4H_2 à 15 0/0 afin d'éliminer les dernières traces de Zn, puis 4-5 fois avec une solution diluée de CO_3Na_2 , séchée et filtrée. On évapore le benzène au bain-marie sous pression réduite et on distille les produits bruts de la réaction dans les mêmes conditions. Au début de la distillation l'oxyéther formé par la réaction perd H_2O et se transforme dans l'éther cherché, qui bout à 215-220° sous 2 mm. Cet éther, qui n'avait pas encore été signalé, ne peut être débarrassé par distillation d'un peu de matière première n'ayant pas réagi. Pour cette raison, je n'en ai pas fait l'analyse. Rendement 74 0/0 environ.

Acide dihydro-3.4-phénanthryl-1-acétique (XI).

L'éther brut X a été chauffé au bain-marie pendant 4-5 heures avec 3 fois la quantité théorique de KOH alcoolique à 20 0/0. Au bout de ce temps, l'alcool a été entraîné à la vapeur d'eau et la solution alcaline trouble épuisée plusieurs fois à l'éther pour éliminer les produits non saponifiés. La solution potassée limpide traitée par ClH fournit un acide un peu résineux. On le débarrasse de la résine par ébullition prolongée de sa solution alcoolique avec du noir animal. Cristallisé plusieurs fois dans le benzène, il fond à 147°.

Analyse. — Trouvé : C, 80,71; H, 5,83. — Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$: C, 80,67; H, 5,88.

Acide tétrahydro-1.2.3.4-phénanthryl-1-acétique (XII).

L'acide XI a été dissout dans l'alcool et la solution agitée dans une atmosphère d'hydrogène en présence de noir de Pt préparé d'après Adams. L'absorption de l'hydrogène est assez rapide et régulière. Après le traitement habituel on obtient l'acide hydrogéné qui cristallise en grains dans le benzène et fond à 134°.

Analyse. — Trouvé : C, 79,25; H, 6,87. — Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$: C, 80,0; H, 6,66.

Cet acide s'obtient plus facilement en hydrogénant dans les mêmes conditions l'éther X, plus soluble dans l'alcool que l'acide XI et en saponifiant l'éther brut hydrogéné.

Oxo-2-tétrahydro-6.7.8.9-benzo-4.5-acénaphène (XIII).

1 mol. de l'acide XII a été traitée par 2 mol. de SOCl_2 pur puis chauffée au bain-marie jusqu'à cessation de dégagements gazeux.

L'excès de SOCl_2 fut chassé sous pression réduite à la température du bain-marie bouillant. Le chlorure d'acide brut obtenu a été dissous dans 6 mol. de benzène anhydre déthiophéné et la solution refroidie au moyen d'un mélange réfrigérant à 0° . On ajoute ensuite 1,5 mol. de Cl_3Al finement pulvérisé, par petites quantités. Pendant toute la durée de l'opération on fait un vide modéré dans l'appareil afin d'éliminer au fur et à mesure l'acide chlorhydrique formé. Après l'addition du Cl_3Al on maintient la température du mélange à 0° encore pendant deux heures, ainsi que le vide dans l'appareil puis on verse le mélange sur de la glace et ClH . Après le traitement habituel on obtient la cétone cherchée avec un excellent rendement. Elle distille à $205-210^\circ$ sous 1 mm. Cristallisée dans l'alcool elle se présente sous forme de beaux cristaux jaune citron fondant à 112° .

Ici encore la tendance à la cyclisation est tellement grande que l'on ne trouve pas trace de tétrahydro-1.2.3.4-phénanthryl-1-acétophénone parmi les produits de la réaction.

Analyses. — Trouvé : C, 86,15; H, 6,56. — Calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}$: C, 86,48; H, 6,80.

Semi-carbazone.

Chauffée avec un excès de semi-carbazide en milieu alcoolique cette cétone fournit une semi-carbazone peu soluble dans les solvants usuels. Cristallisée dans le xylène bouillant elle se présente sous forme de poudre jaune pâle fondant à $240-242^\circ$ sur le bloc Maquenne.

Dosage d'azote (micro-Dumas). — Trouvé : N, 14,65. — Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{ON}$: N, 15,05.

Synthèse du méthyl-1-oxo-2-tétrahydro-6.7.8.9-benzo-4.5 acénaphène (II).

Ether α -(dihydro-3.4-phénanthryl-1)-propionique (XIV).

Cet éther s'obtient aisément en condensant IX avec l' α -bromopropionate d'éthyle en milieu benzénique en présence de Zn. Le mode opératoire est le même que pour la condensation de IX avec le bromacétate d'éthyle. Il bout à $207-210^\circ$ sous 1 mm. Le rendement semble être un peu pins faible qu'à la condensation avec le bromacétate d'éthyle.

Par hydrogénation catalytique dans les mêmes conditions que XI, il fournit :

L'éther α -(tétrahydro-1.2.3.4-phénanthryl-1)-propionique (XX).

Qui a été saponifié sans être isolé (en opérant de la même façon que pour X).

L'acide α -(tétrahydro-1.2.3.4-phénanthryl-1)-propionique (XVI).

Ainsi obtenu, n'ayant pas cristallisé, a été soumis à la cyclisation par Cl_4Sn à l'état brut, exactement dans les mêmes conditions que XII.

Le méthyl-1-oro-2-tétrahydro-6.7.8.9-benzo-1.5-acénaphène (XVII).

Que l'on obtient ainsi avec un bon rendement a été purifié par cristallisations répétées dans l'alcool. Il forme de belles aiguilles jaune citron, fondant à 138° .

Analyse. — Trouvé : C, 86,40; H, 6,97. — Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}$: C, 86,44; H, 6,83.

Oxime.

La solution alcoolique de 78 mg. de cétone a été chauffée avec 1 cm^3 d'une solution de $\text{CO}_3\text{Na}_2,4\text{N}$ et 2 cm^3 d'une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine 4N pendant deux heures, suivant les indications de Vavon (5). L'oxime obtenue (70 mg.) est peu soluble dans l'alcool. Elle en cristallise sous forme de belles aiguilles jaune pâle fondant à $250\text{--}251^\circ$ (bloc Maquenne).

Dosage d'azote (micro-Dumas). — Trouvé : N, 5,55. — Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ON}$: N, 5,57.

Préparation des acides méthoxy-7-tétrahydro-1.2.3.4-phénanthryl-1-acétique (XXXI) et propionique (XXXIV).

Pour effectuer ces synthèses je suis parti de la tétraline commerciale qui sulfonée par SO_3H_2 fournit l'acide β -tétralyl-sulfonique. L'acide sulfoné brut versé dans une solution concentrée et de ClNa se transforme intégralement en :

β -tétralyl-sulfonate de sodium (XVIII).

La préparation de ce composé, ainsi que celle des corps XIX, XX et XXI, ayant déjà été décrites par Schroeter (6) je ne m'étendrai pas ici sur les détails opératoires. Le sel de Na XVIII séché à 130° fournit par fusion alcaline :

L'ar. tétrahydro- β -naphтол (XIX).

(P. E. $148\text{--}150^\circ$ sous 15 mm.) qui cristallise en fines aiguilles dans l'éther de pétrole P. F. 62° .

L'éther méthylique de l'ar. tétrahydro- β -naphтол (XX).

S'obtient par agitation à la température ordinaire de la solution alcaline de XIX, avec le sulfate de méthyle P. E. $130\text{--}132^\circ$ sous 16 mm.

La méthoxy-6-tétralone-1 (XXI).

Se prépare en introduisant goutte à goutte du CrO_3 dissout dans 2 fois son poids d'acide acétique à 50 0/0 dans la solution du corps XX du même poids que CrO_3 dans 3 fois son poids d'acide acétique, en agitant mécaniquement. La température ne doit pas dépasser 20° lors de l'introduction. On décompose après 15 jours de contact à la température ordinaire. P. E. $170-180^\circ$ sous 15 mm. La cétone cristallise dans l'alcool en gros cristaux incolores fondant à 81° .

Méthoxy-6-dihydro-3.4-naphtyl-1-acétate d'éthyle (XXII).

J'ai obtenu ce composé, déjà décrit par Haberland (7), en condensant 1 mol du composé XXI avec 1,5 mol. $\text{BrCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ en milieu benzénique en présence de 1,5 mol. de Zn amalgamé. Le mode opératoire étant le même que pour la condensation de XXVIII avec le bromacétate d'éthyle, je le décrirai à cet endroit. P. E. $198-210^\circ$ sous 12 mm. Rendement 84 0/0. En effectuant cette condensation avec du Zn non amalgamé, le rendement n'est que 70 0/0 environ.

Alcool β -(méthoxy-6-tétrahydro-1.2.3.4-naphtyl)-éthylque (XXIII).

En réduisant XXII par le Na et l'alcool méthylique absolu Haberland (*loc. cit.*) constata que la fonction éther-sel et la double liaison s'hydrogènent simultanément. En effectuant la réduction avec Na et l'alcool éthylique absolu commercial distillé sur Ca j'ai observé le même phénomène. L'alcool isolé, après le traitement habituel, bout à $200-202^\circ$ sous 14 mm. Haberland (*loc. cit.*) le décrit comme une huile. Contrairement à cet auteur j'ai trouvé que c'est un solide, qui, cristallisé dans un mélange d'éther et de ligroïne fond à 58° . Rendement 71 0/0.

Phényluréthane.

L'alcool chauffé au bain-marie en vase fermé avec son poids d'isocyanate de phényle donne aisément une phényluréthane. Celle-ci cristallise en belles aiguilles soyeuses, fondant à 75° dans un mélange d'éther et éther de pétrole.

Dosage d'azote (Dumas). — Trouvé: N, 4,28. — Calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$: N, 4,30.

Bromure de β -(méthoxy-6-tétrahydro-1.2.3.4-naphtyl-1-éthyle (XXIV).

Haberland (*loc. cit.*) transforma l'alcool XXII en bromure en traitant sa solution chloroformique par Br_3P en présence d'une quantité équimoléculaire de diméthylaniline. En appliquant cette méthode j'ai constaté, que le bromure ainsi obtenu se décompose à

la distillation à cause des impuretés que l'on n'arrive pas à éliminer par des lavages (Haberland s'en servait à l'état brut). Par contre on obtient ce produit parfaitement distillable en opérant de la façon suivante : On dissout 3 mol. d'alcool XXIII dans 2 fois son poids de benzène anhydre et on y ajoute goutte à goutte 2 mol. de Br_3P dissout dans son poids de benzène anhydre. On chauffe au bain-marie jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement de BrH et on verse le mélange sur de la glace. La solution benzénique est ensuite décantée, lavée avec une solution de HONa à 5 0/0 séchée et filtrée. Après l'évaporation du benzène on distille l'huile restante sous pression réduite. Le bromure cherché passe entre 195-196° sous 15 mm. Rendement 73 0/0.

β -(méthoxy-6-tétrahydro-1.2.3.4-naphtyl-1)-éthyle malonate d'éthyle (XXV).

Cet éther fut obtenu à l'état brut en chauffant le bromure XXIV avec le malonate d'éthyle sodé, au sein du xylène, pendant 60 heures, suivant les indications de Haberland (*loc. cit.*).

Acide γ -(méthoxy-6-tétrahydro-1.2.3.4-naphtyl-1)-butyrique (XXVI).

Saponifié et distillé d'après Haberland (*loc. cit.*) l'éther XXV conduit aisément à cet acide qui bout à 230-235° sous 2 mm. et fond à 79° (ligroïne).

L'acide γ -méthoxy-6-naphtyl-1)-butyrique (XXVII).

S'obtient en déshydrogénant l'acide XXVI au moyen du soufre à 230° environ comme l'indique Haberland (*loc. cit.*) P. F. 150-151°.

Oxo-1-tétrahydro-1.2.3.4-méthoxy-7-phénanthrène (XXVIII).

L'acide XXVII chauffé avec trois fois son poids de Cl_4Sn à 105° conduit avec plus de 70 0/0 de rendement à cette cétone tricyclique fondant à 101° (alcool). Elle avait déjà été préparée de la même façon par Butenandt et Schramm (8).

(Méthoxy-7-dihydro-8.4-phénanthryl-1) acétate d'éthyle (XXIX)

La cétone XXVIII ne réagit pas avec le bromacétate d'éthyle en présence de Zn ordinaire. Par contre on arrive à effectuer cette condensation avec un assez bon rendement en se servant de Zn amalgamé. J'ai opéré de la façon suivante : dans un ballon en Pyrex j'ai placé 2 atomes de Zn en fil laminé et 5 mol. de benzène anhydre déthiophéné, puis j'ai répandu sur toute la surface du Zn une petite quantité de Cl_2Hg pulvérisé et bien sec. Après un demi-heure de contact j'ai ajouté 2 mol. de bromacétate d'éthyle et 1 mol. de la cétone XXVIII et traité comme décrit pour X

L'oxyéther formé au cours de la réaction perd H_2O à la distillation en se transformant dans le produit cherché, qui est une huile visqueuse bouillante à $235-240^\circ$ sous 2 mm. Saponifié à l'état brut dans les mêmes conditions que X il fournit :

L'acide (méthoxy-7-dihydro-3.4-phénanthryl-1)-acétique (XXX).

Qui, après décoloration par le noir animal et recristallisation dans l'alcool, fond à $170-172^\circ$ avec dégagement gazeux. En réalité ce produit doit être un mélange de deux isomères, l'un comme indique la formule XXX, et dans l'autre la double liaison dans la chaîne latérale.

Analyse. — Trouvé : C, 75,95; H, 6,06. — Calculé pour $C_{17}H_{16}O_3$: C 76,12; H, 5,97.

Par hydrogénation catalytique (voir XII) en solution éthero-alcoolique (à cause de sa faible solubilité dans l'alcool) il conduit à :

L'acide (méthoxy-7-tétrahydro-1.2.3.4-phénanthryl-1)-acétique (XXXI).

Cet acide recristallisé dans l'alcool fond à 188° .

Analyse. — Trouvé : C, 75,54; H, 7,14. — Calculé pour $C_{17}H_{18}O_3$: C 75,55; H, 6,73.

Préparation de l'acide α -(méthoxy-7-tétrahydro-1.2.3.4-phénanthryl-1)-propionique (XXXIV).

La cétone XVIII condensée avec l' α -bromopropionate d'éthyle, dans les mêmes conditions qu'avec le bromacétate d'éthyle, conduit avec un mauvais rendement à :

L'éther α -(méthoxy-7-dihydro-3.4-phénanthryl-1)-propionique (XXXII).

Qui bout à l'état brut entre $220-235^\circ$ sous 2 mm. En dissolvant ce produit dans l'alcool et en refroidissant fortement cette solution la matière première inaltérée cristallise. On en récupère ainsi plus de la moitié mise en œuvre. A la solution filtrée des cristaux j'ai ajouté de la potasse à 50 0/0 et chauffé le tout à l'ébullition pendant 5 heures. Après le traitement habituel j'ai obtenu un acide blanc fondant à 180° (avec dégagement gazeux) après plusieurs recristallisations dans l'alcool. La composition centésimale de ce produit correspond à :

L'acide α -(méthoxy-7-dihydro-3.4-phénanthryl-1)-propionique (XXXIII).

Analyse. — Trouvé : C, 76,60; H, 6,79. — Calculé pour $C_{18}H_{18}O_3$: C, 76,59; H, 6,38.

Par hydrogénation de sa solution éthéro-alcoolique en présence de noir de Pt, cet acide se transforme en :

Acide α -(méthoxy-7-tétrahydro-1.2.3.4-phénanthryl-1) propionique (XXXIV).

Fondant à 172° sans dégagement gazeux. Le point de fusion du mélange de cet acide avec l'acide non hydrogéné est environ 160°.

Analyse. — Trouvé : C, 75,56; H, 7,22. — Calculé pour $C_{18}H_{20}O_2$: 76,05; H, 7,04.

Essais de cyclisation de l'acide méthoxy-7-tétrahydro-1.2.3.4 phénanthryl-1-acétique (XXXI).

J'ai d'abord essayé de réaliser la cyclisation de cet acide au moyen de Cl_4Sn . Le premier essai effectué dans les mêmes conditions que la cyclisation de XVI ayant échoué, j'ai continué mes tentatives en augmentant la quantité de Cl_4Sn (5 et 10 fois son poids d'acide et en élevant la température (130° et 140°) mais sans résultat.

Ensuite j'ai essayé d'aboutir à la même cyclisation par l'acide sulfurique de toutes les façons décrites dans la littérature, également sans succès, ou bien la matière première ne réagit pas ou bien elle est sulfonée.

Finalement, le chlorure brut de cet acide, traité comme le chlorure de XII, avec lequel on obtient ainsi d'excellents résultats, ne m'a donné que des résines aussi bien en solution benzénique qu'au sein de CS_2 .

Les mêmes tentatives avec l'acide α -(méthoxy-7-tétrahydro-1.2.3.4-phénanthryl-1)-propionique (XXXIV) m'ont conduit aux mêmes résultats négatifs.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Ruzicka, *Helv. Chim. Acta*, 1933, 16, 836.
- (2) De Witt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, 55, 2975.
- (3) Schroeter, *Liebigs Ann.*, 1922, 426, 83.
- (4) M^{lle} Amagat, *Bull. Soc. Chim. de France* (4), 1927, 41, 940-943.
- (5) Vavon, *Bull. Soc. Chim. de France* (5), 1937, 4, 2026.
- (6) Schroeter, *Ber.*, 1929, 62, 656.
- (7) Haberland, *Ber.*, 1936, 69, 1380.
- (8) Butenandt et Schramm, *Ber.* 1935, 68, 2083.

N° 39. — Extension de la loi de Carlsohn à l'état cristallin par Raymond LAUTIE et Marcel OSWALD.

(15.12.1937.)

Après avoir étendu aux gaz nobles la règle de W. Hume-Rothery, les auteurs précisent la loi de H. Carlsohn et la généralisent dans le cas des paramètres cristallins. Cette nouvelle loi permet le calcul *a priori* d'un paramètre et la discussion d'une structure de maille cristalline.

Soit une série de corps RA^x possédant en commun un radical ou un élément R de valence x , et A des éléments variables situés dans une même colonne de la classification périodique. Comme cas particulier, R peut ne pas apparaître dans la série considérée, et les corps considérés sont des éléments. Désignons par Y les nombres qui mesurent une même propriété physique de ces différents corps, et par X les mesures de la même propriété chez les gaz nobles. Portons en abscisses les valeurs des X et en ordonnées celles des Y, en faisant correspondre deux à deux ces grandeurs. Par exemple, dans le cas des halogènes et des halogénures, nous avons la correspondance :

(X).....	He	Ne	A	Kr	Xe	Rn
(Y).....	H ₂	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂	At ₂
(Y).....	RH _x	RF _x	RCl _x	RBr _x	RI _x	RAt _x

Les points (X, Y) obtenus se rangent sur une même courbe lorsque A se rapporte successivement à tous les éléments d'une même famille chimique, à condition que les corps examinés possèdent le même degré d'association.

H. Carlsohn (1) a observé le premier que cette courbe se simplifie en une droite si X et Y sont les températures de fusion ou d'ébullition de quelques halogénures homéopolaires. J. F. Durand (2) a montré que la règle s'étend à l'ensemble de l'hydrogène et des halogènes. Ces deux savants ont admis avoir rencontré là une conséquence de la théorie de l'octet. Cependant l'hydrure s'écarte nettement de la droite, et parfois aussi le fluorure. Ces anomalies non encore expliquées pour les hydrures sont attribuables à l'association moléculaire dans le cas des fluorures.

En général l'alignement est bien moins approché pour les points de fusion que pour les points d'ébullition, et les écarts paraissent dus surtout aux différences de structures cristallines. Dans les cas précédents, les droites obtenues sont en général ascendantes.

R. Lautié (3) a étendu la loi de Carlsohn à des composés hétéropolaires, mais les droites sont alors plutôt descendantes. Les comparaisons doivent-elles être faites sous une même pression, par exemple, la pression atmosphérique? Non, car les alignements subsistent aux points critiques, sous des pressions par conséquent bien différentes. Les composés en ébullition sous une même pression ne sont pas dans des états correspondants, mais en première

approximation, ils ont plutôt des volumes réduits semblables (R. Lautié, 3).

D'importantes généralisations ont été ensuite apportées par R. Lautié (4, 5, 6), mais toujours dans le cas de substances gazeuses ou liquides : il y a alignement de Carlsohn pour les énergies superficielles moléculaires à l'ébullition ou au zéro absolu, les volumes moléculaires à différentes températures, les produits critiques (pression $\times$ volume), les parachors, les réfractions moléculaires, les entropies atomiques, les chaleurs moléculaires de fusion et de vaporisation. Parmi les résultats obtenus, l'alignement hydrogène-halogènes a été retrouvé avec diverses variables indépendantes (3, 4, 5, 6). Le résultat n'est donc pas dû à une coïncidence fortuite, malgré les autres exceptions relatives aux hydrures. Dans la Table périodique, l'hydrogène vient dans la colonne du fluor, et précède immédiatement l'hélium, conformément à divers résultats d'ordre chimique et électrochimique (2, 8).

Voici maintenant de nouvelles extensions à l'état cristallin.

Les Gaz nobles. — Sauf pour l'hélium, qui ne paraît avoir été obtenu qu'à l'état amorphe solide (Keesom), et le radon trop rare pour avoir été examiné, les gaz nobles cristallisent dans le système cubique à faces centrées, type du cuivre (en abrégé C.F.C.-Cu). Les paramètres cristallins X mesurés en Å, ne sont pas encore connus avec une grande précision. Nous indiquons ceux de la littérature d'après la monographie de John Albright (1937, p. 1485 et suivantes). Les écarts sont bien supérieurs à la dilatation thermique, négligeable dans tout ce qui suit puisque presque tous les paramètres cristallins ne sont connus qu'à une approximation bien inférieure.

Afin de constituer une série de repères pour nos calculs, nous avons vérifié que la formule de W. Hume-Rothery (7) est applicable aux gaz nobles sous la forme :

$$(1) \quad \log_{10} \frac{X}{n} = 0,35472 (2 - \log_{10} N),$$

N désigne le numéro atomique, X le paramètre réticulaire (en Å) et n le numéro d'ordre de l'élément dans la série des gaz nobles ($n=1$ pour He, 2 pour Ne, etc.) ; n est aussi le nombre quantique principal de l'enveloppe électronique externe de l'atome correspondant. Le calcul nous a donné des résultats satisfaisants :

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
X obs.....	?	$4,52 \pm 0,02$	$5,42 - 5,59$	$5,60 - 5,78$	$6,20 \pm 0,02$	..
X calc.....	4,01	4,53	5,51	5,78	6,22	6,33

Avons-nous le droit d'extrapoler à l'hélium la formule (1) ? Nous avons tenté un recoupement. Le volume moléculaire critique des gaz nobles V_c est en effet proportionnel au volume de la maille élémentaire, donc au cube du paramètre cristallin. Nous avons ainsi obtenu pour ces gaz :

$$(2) \quad V_c = 62,44 \frac{n^3}{N^{1,0646}}$$

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
V_c obs.....	57,7	41,7	73,3	93,0	113,0	120,0
V_c calc.....	29,8	43,4	77,7	88,1	111,8	117,8

La concordance est acceptable sauf pour l'hélium : nous pouvons donc nous servir de la valeur extrapolée pour le radon. D'autres résultats antérieurs (5) montraient d'ailleurs que l'hélium diffère des autres gaz nobles : leur volume critique croît avec leur numéro d'ordre sauf pour l'hélium tandis que la relation (2) donne des valeurs V_c toujours croissantes avec ces numéros N. Il est ainsi très vraisemblable que la structure cristalline de l'hélium diffère de celle des autres gaz nobles. L'emploi du paramètre fictif $X = 4,01$ Å conduit le plus souvent à des exceptions à la règle de Carlsohn. Nos comparaisons avec He ne figurent que pour mémoire.

On ne réussit dans la comparaison des paramètres cristallins des gaz nobles et des espèces chimiques de même famille qu'en se conformant aux règles suivantes : 1° ne comparer que des substances à structures cristallines identiques ; 2° si la maille élémentaire comporte plusieurs paramètres, ne comparer que ceux relatifs à un même axe cristallographique. On en trouvera divers exemples ci-après.

Nous allons examiner successivement les éléments, des composés minéraux, et des composés organiques en confrontant leurs paramètres avec ceux que nous avons calculés pour les gaz nobles. Les nombreuses concordances observées confirment à la fois les lois de Hume-Rothery et de Carlsohn.

Cas des éléments I. — Les métaux alcalins sont tous cubiques à corps centré (C.C.C. alc.). L'alignement de Carlsohn s'obtient en faisant correspondre à chaque métal le gaz noble dont le numéro atomique est inférieur d'une unité :

$$Y = 1,06 X - 0,52$$

X.....	He	Ne	Ar	Kr	Xe
	Li	Na	K	Rb	Cs
Y obs.....	3,54	4,24	5,33	5,92	6,03
Y calc.....	3,73	4,28	5,32	5,60	6,07

De même que pour toutes les séries d'éléments où le calcul est possible, la droite de Carlsohn est ascendante. Les écarts ne sont inadmissibles que pour le lithium, car il peut y avoir à la fois influences du paramètre inexact de l'hélium et de la position du lithium à la tête de la série. Or les métaux alcalins suivent sans exception la règle de Hume-Rothery (7), indice que l'exception de la tête de série est peu vraisemblable. Nous chercherons donc une adaptation nouvelle de la loi de Carlsohn.

Dans la même colonne de Mendéléeff figurent trois métaux lourds cubiques à faces centrées (C.F.C.-Cu), Cu, Ag, Au, qui satisfont à l'alignement :

$$Y = 0,8 X - 0,98$$

X.....	Kr	Xe	Rn
Y obs.....	3,61	4,00	4,07
Y calc.....	3,64	3,76	4,05

II. et III. — Les comparaisons ne sont pas possibles pour les éléments des colonnes II et III, dont les structures diffèrent entre elles; même observation pour les terres rares.

IV. — La famille du carbone donne des cristaux cubiques à symétrie tétraédrique, type diamant (C.F.C.-dia), mais le plomb (C.F.C.-Cu) fait exception et ne peut s'aligner avec ses prédécesseurs :

$$Y = 1,75 X - 4,975$$

X	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
	C	Si	Ge	Sn (gris)	(Pb)
Y obs.....	3,56	5,42	5,65	6,46	(4,94)
Y calc.....	3,55	5,26	5,74	6,31	6,70

L'alignement exige de ranger le carbone sous le néon. L'écart obtenu pour le plomb montre la sensibilité de la méthode pour déceler les différences de structures.

L'autre famille de la même colonne comprend trois métaux réfractaires cubiques à corps centré (C.C.C.-alc.) ou hexagonaux compacts (H.C.-Co) suivant la température. Pour les formes hexagonales, toutes stables au-dessous de 850° C environ, les paramètres a se calculent par la relation :

$$Y = 0,62 X - 0,66$$

X	Kr	Xe	Rn
	Ti	Zr	Ce
Y obs.....	2.95	3.22	3.20
Y calc.....	2.92	3.19	3.26

Le thorium, de la même famille a une structure différente (C.F.C.-Cu) et le calcul correspondant exigerait la comparaison avec l'« ekaradon » gaz noble hypothétique qui suivrait le radon dans la série des éléments.

V. — Dans la famille de l'azote, les deux premiers éléments sont cubiques (N et P); les trois autres (As, Sb, Bi) hexagonaux ou rhomboédriques à faces centrées. Les deux formes donnent chacune lieu à un alignement de Carlsohn: les paramètres de cette dernière forme, sont calculables par la formule :

$$Y = 1,02 X - 1,80$$

X	Kr	Xe	Rn
	As	Sb	Bi
Y obs.....	4,15	4,80	4,74
Y calc.....	4,09	4,54	4,65

Les trois métaux de transition de la même colonne sont cubiques à corps centré (C.C.C.-alc.) et s'alignent suivant la droite :

$$Y = 0,62 X - 0,59$$

X	Kr	Xe	Rn
	V	Nb	Ta
Y obs.....	3,01	3,30	3,30
Y calc.....	2,99	3,36	3,33

Le proactinium dernier élément de la série, devrait être rattaché

à l'ekaradon. Même remarque pour l'uranium qui appartient à la colonne suivante.

VI. — Dans la colonne VI de Mendéléeff, le calcul n'est possible que pour les trois métaux réfractaires Cr α , Mo, W α , sous leur forme cubique à corps centré (C.C.C.-alc.) :

$$Y = 0,5 X$$

X.....	Kr	Xe	Rn
	Cr- α	Mo	W- α
Y obs.....	2,88	3,14	3,16
Y calc.	2,89	3,11	3,16

VII. — Les calculs n'ont pas pu être faits pour les halogènes et pour la famille du manganèse.

VIII. — Dans les métaux de la dernière colonne, on peut escompter trois alignements différents basés sur Kr, Xe et Rn.

X.....	Kr	Xe	Rn
Y ₁	Fe	Ru	Os
Y ₂	Co	Rh	Ir
Y ₃	Ni	Pd	Pt

Suivant Y₁ le fer α cubique à corps centré n'a pas d'analogues dans sa colonne ; le fer γ cubique à faces centrées s'éloigne du ruthénium et de l'osmium, hexagonaux compacts. Pour le cobalt, il faut également considérer la variété β cubique à face centrées dont l'alignement est satisfaisant avec le rhodium et l'iridium. Enfin l'alignement de Ni β , Pd et Pt, tous cubiques à faces centrées (C.F.C.-Cu) est également net.

Cas des composés. — I. *Hydrures et Halogénures alcalins.* Il existe 25 composés binaires du type AC (A anion, C cation) tous cristallisés en cubes. ICs, BrCs et, au-dessous de 450°, ClCs sont cubiques à corps centré (C.C.C.-ClCs) ; ClRb peut aussi prendre cette forme à très basse température. Les autres sels sont cubiques à faces centrées (C.F.C.-type ClNa), ainsi que ClRb au-dessus de 0° et ClCs au-dessus de 450°.

En principe il devrait exister onze alignements de Carlsohn suivant que l'on compare les gaz nobles avec chacune des dix séries de sels ayant un ion commun et du système à faces centrées, ou avec la série des trois sels de césium à corps centré. Les alignements suivant les cations sont les plus satisfaisants :

$Y = 1,175 X - 1,300$	pour Li
$Y = 1,073 X - 0,250$	pour Na
$Y = 1,020 X + 0,700$	pour K
$Y = 0,993 X + 1,120$	pour Rb
$Y = 1,11 X + 0,98$	pour Cs (type ClNa)
$Y = 0,610 X + 0,760$	pour Cs (type ClCs)

L'avant-dernière équation a été obtenue par l'alignement des deux seuls points correspondant à FCs et ClCs (> 450° pour ce dernier) : le but étant de mettre en évidence pour le groupe HCs, FCs, ClCs l'anomalie présentée par l'hydruure.

Voici les résultats numériques :

(a) Cristaux cubiques à corps centré, type ClCs :

X.....	A	Kr	Xe	Rn
	ClCs	BrCs	ICs	AbCs
Y obs.....	4,11	4,28	4,55	?
Y calc.....	4,12	4,28	4,56	4,62

L'extrapolation de la droite à FCs et HCs donne les valeurs 3,52 et 3,20 Å, qui sont très éloignées de celles observées pour ces composés réellement cubiques à faces centrées (C.F.C.-ClNa), les paramètres correspondants étant 6,38 Å pour HCs et 6,01 pour FCs.

(b) Cristaux cubiques à faces centrées type ClNa :

X.....	He	Ne	A	Kr	Xe	Rn
	HLi	FLi	CLi	BrLi	ILi	AbLi
Y obs.....	4,21	4,01	5,14	3,49	6,00	?
Y calc.....	3,41	4,02	5,17	3,49	6,00	8,11
	HNa	FNa	ClNa	BrNa	INa	AbNa
Y obs.....	4,88	4,62	5,63	5,04	6,16	?
Y calc.....	4,06	4,62	5,67	5,06	6,14	6,33
	HK	FK	CK	BrK	IK	AbK
Y obs.....	5,70	5,33	6,28	6,58	7,05	?
Y calc.....	4,79	5,32	6,32	6,59	7,04	7,15
	HRb	FRb	CRb	BrRb	IRb	AbRb
Y obs.....	6,10	5,63	6,57	6,87	7,32	?
Y calc.....	5,11	5,63	6,60	6,87	7,31	7,42
	HCs	FCs	ClCs	BrCs	ICs	AbCs
Y obs.....	6,38	6,01	7,10 (> 150°)	?	?	?
Y calc.....	5,00	6,01	7,10	7,40	7,88	8,01

Les résultats de la dernière ligne sont assez douteux, ayant été calculés d'après seulement deux points. Pour le reste l'accord est excellent avec les halogénures cubiques à faces centrées, les hydrures manifestant un désaccord systématique. Les droites obtenues ne sont pas parallèles et leur inclinaison, de même que leur ordonnée à l'origine, croît avec le numéro atomique du cation.

En admettant que le paramètre calculé pour l'hélium soit faux nous pouvons le recalculer en extrapolant pour $Y = Y_{\text{obs}}$ chacune des droites précédentes. Or les résultats de ces calculs se dispersent entre 4,79 et 5,38 Å. Ce n'est donc pas le mauvais choix pour l'hélium du paramètre $a = 4,01$ Å qui nous a égarés ; nous retrouvons seulement l'exception si fréquente des hydrures à la règle de Carlsohn. Une loi plus générale reste à trouver et nous la recherchons.

Quand on reclasse les séries par sels ayant un anion commun, les alignements deviennent en général moins bons :

X.....	He	Ne	A	Kr	Xe
	HLi	(HNa)	HK	(HRb)	HCs
	FLi	(FNa)	FK	FRb	FCs
	(CLi)	(ClNa)	CK	CRb	ClCs (> 150°)
	BrLi	BrNa	(BrK)	BrRb	
	((ILi))	((INa))	((IK))	((IRb))	

Les symboles entre parenthèses s'appliquent aux sels relativement éloignés de l'alignement moyen. Pour les iodures, il est impossible d'aligner plus de deux points, ce que nous signalons par les doubles parenthèses.

Dans l'ensemble, cet examen confirme à la fois les correspondances des alcalins d'une part, des halogènes et de l'hydrogène de l'autre, avec les gaz nobles. Néanmoins, il reste à trouver une loi

plus approchée, et nous abordons la question par une autre voie.

Dans la classe des sels cubiques à faces centrées, on observe enfin un alignement :

Ne	A	Kr
FNa	ClK	BrRb

entre sels dont les deux ions sont isélectroniques entre eux, mais auquel échappe HLi. Il s'agit ici d'une application de la règle de Carlsohn convenablement généralisée (2), toujours avec l'exception de l'hydrure.

Autres alignements entre composés. — Sans entrer dans le détail, voici quelques résultats pris dans toute la chimie.

I. Les perchlorates alcalins cubiques s'alignent, ainsi que les halogénures d'ammonium, cubiques, type ClCs, sauf le fluorure hexagonal, type wurtzite :

$$Y = 0,72 X - 0,10$$

X.....	A	Kr	Xe
	ClNH ₄	BrNH ₄	INH ₄
Y obs.....	3,86	4,05	4,37
Y calc.....	3,86	4,06	4,38

De même les halogénures d'argent cubiques, type ClNa, sauf l'iodure cubique type blende.

II. De nombreux composés alcalino-terreux permettent des alignements du type :

X.....	A	Kr	Xe
	RCa	RSr	RBa

R désignant un des ions : O (C.F.C.-ClNa) S, Se, Te (même syst. crist.), MoO₄ ou WO₄ (tétraédriques, type scheelite), CO₃ (rhomboédrique, type salpêtre), SO₄ (orthorhombique). Pour les cristaux non cubiques, il faut comparer les paramètres *a*. Dans les composés du baryum, il se trouve un alignement des quatre composés de la famille de l'oxygène :

X.....	Ne	A	Kr	Xe
	OBa	SBa	SeBa	TeBa

Ces faits confirment à la fois les classifications des alcalino-terreux et de la famille de l'oxygène (5).

En désignant par R l'un des ions S, Se, Te, leurs composés cubiques (type blende) avec Zn, Cd et Hg satisfont au premier des alignements ci-dessous, tandis qu'on aligne aussi les trois composés du zinc avec S, Se, Te :

X.....	A	Kr	Xe	Rn
	RZn	RZn	RCd	RHg
	SZn	SeZn	TeZn	(PoZn)

le second de ces alignements permet de prévoir le paramètre du poloniure de zinc.

De même que pour les métaux à l'état libre le classement des deux éléments légers Gl et Mg ne se fait pas rigoureusement par

rapport aux sous-groupes Ca, Sr, Ba, on Zn, Cd, Hg, bien que le rapprochement soit plutôt en faveur du premier de ces groupes : l'approximation reste grossière. On peut admettre aussi que la colonne II de Mendéléeff reste tronçonnée en trois familles.

III. Les comparaisons possibles entre composés des éléments rangés dans la troisième colonne sont peu nombreuses. A citer les alignements des halogénures thalleux (cub. ClCs) en choisissant pour ITl la variété rouge, et ceux remarquables des composés de Al, Ga et Tl (probablement aussi de In) trivalents avec les métalloïdes de la famille de l'azote (composés cubiques, type blende pour Al et Ga, type ClCs pour Tl) :

X.....	Ne	A	Kr	Xe	Rn
		PAI	AsAl	SbAl	BiAl
	NGa	PGa	AsGa	SbGa	RiGa
		PTI	AsTI	SbTI	BiTI
...		CTi	BrTI	ITl(rouge)	(AbTI)

Ces relations confirment donc les classements des familles Al, Ga (In), Tl, d'une part et N, P, As, Sb, Bi d'autre part.

IV. Dans la colonne suivante, il faut citer les alignements entre composés du plomb (C.F.C. ClNa) et du titane (hexag., I₂Cd) avec S, Se, Te :

X.....	A	Kr	Xe
	SPb	SePl	TePh
param. a pour	→ S ₂ Ti	→ Se ₂ Ti	→ Te ₂ Ti

en accord avec le classement des métalloïdes combinés.

V. Aux alignements mentionnés ci-dessus pour la famille N, P, As, Sb, Bi, nous ajouterons celui des carbures cubiques, type ClNa : CV, CNb, CTa :

X.....	Kr	Xe	Rn
	CV	CNb	CTa

VI. Dans les éléments lourds de la 6^e colonne, nous trouvons l'alignement des chromate, molybdate et tungstate de plomb sous forme tétragonale (type scheelite). Dans la 7^e colonne il n'y a que les alignements entre halogènes.

VIII. Enfin dans la dernière colonne il faut mettre en évidence l'alignement des trois bisulfures cubiques pentagonaux, type pyrite martiale, de Fe, Ru et Os, tandis que nous n'avons pas pu le faire pour les métaux libres. Même observation pour les antimoniures hexagonaux (type AsNi) : SbNi, SbPd, SbPt, quand on en compare les paramètres *a*.

Nous avons enfin rencontré divers alignements entre composés organiques : halogénures de thallium-diéthyle (tétragonaux à corps centré), de tétraméthylammonium (tétragonaux), de triéthylammonium (hexagonaux) confirmant les résultats acquis.

Des travaux antérieurs et de ces nouveaux résultats, nous déduisons la table de correspondance suivante :

Colonnes	He	Ne	A	Kr	Xe	Rn	EkRn
I.....	Li	Na	K	Rb	Cs	(87)	
II.....	Gl?	Mg?	Ca	Cu Sr Zn	Ag Ba Cd	Au Ra Hg	
III.....							
IV.....		C	Si	Ge	Sn	Pb	
V.....		N	P	Ti	Zr	Cl	Th?
VI.....				As	Sb	Bi	
VII.....		O	S	V	Nb	Ta	Pa?
VIII.....				Se	Te	Po	
				Cr	Mo	W	U?
	H	F	Cl	Br	I	At	
				Mn	Ma	Re	(93)
				Fe	Ru	Os	
				Co	Rb	Ir	
				Ni	Pd	Pt	

Les éléments de la colonne III restent inclassés, la probabilité restant en faveur de la correspondance :

Ne	A	Kr	Xe	Rn
R	Al	Ga	In	Tl

Enfin le groupe des terres rares exige de nouvelles recherches.

CONCLUSIONS. — Nous avons étendu aux paramètres cristallins des gaz nobles la formule de Hume-Rothery sur les distances atomiques, dans les métaux, puis la règle de Carlsohn aux constantes réticulaires d'un grand nombre de substances. Après rappel des recherches antérieures, nous avons établi les conditions nécessaires à l'application dans le cas particulier de l'état cristallin, qu'aucune recherche antérieure n'avait encore abordée. Les alignements exigent que tous les corps comparés possèdent la même structure : dès que celle-ci est altérée il n'y a plus alignement, même approximatif.

La sensibilité de la nouvelle méthode étant très grande, il est possible de discuter avec succès les diverses formes cristallines et de prévoir les paramètres inconnus. En liaison avec les résultats acquis, nous avons regroupé les éléments sous la forme classique de la classification périodique. Les anomalies des composés où figure un élément à très faible numéro atomique, H, Li, Gl, se retrouvent ici et nous ont conduits aux nouvelles recherches que nous avons en cours.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) CARLSOHN, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1926, 58, 1747.
- (2) J. F. DURAND, *B. S. C.*, 1936, 3, 1382.
- (3) R. LAUTIÉ, *B. S. C.*, 1936, 3, 2337.
- (4) R. LAUTIÉ et S. ARTIÈRES, *B. S. C.*, 1937, 4, 667.
- (5) R. LAUTIÉ, *B. S. C.*, 1937, 4, 863.
- (6) R. LAUTIÉ, *J. Chim. Phys.*, 1937, 34, 453.
- (7) W. HUME-ROTHERY, *Phil. Mag.*, 1930, (VII), 10, 217 ; *The Structure of metals and Alloys*, Londres, 1936, p. 32.
- (8) M. OSWALD, *Comm. XVII^e Cong. Chim. Indust.*, Paris, 1937, « Chimie et Industrie », édit. Paris.

N° 38. — Etude des cétones α -chlorées; par
M. G. RICHARD.

(27.12.1937.)

Les cétones α -chlorées $\text{Ar}.\text{CHCl}.\text{CO}.\text{CH}_2\text{R}$ possèdent un halogène beaucoup plus mobile que celui des cétones $\text{Ar}.\text{CO}.\text{CHCl}.\text{CH}_2\text{R}$.

Cette différence de mobilité tient à la possibilité d'une énolisation de la fonction cétone de $\text{Ar}.\text{CHCl}.\text{CO}.\text{CH}_2\text{R}$ à l'aide d'un hydrogène porté par un carbone non halogéné, donnant ainsi naissance à un halogénure du type allylique. Dans le cas des cétones $\text{Ar}.\text{CO}.\text{CHCl}.\text{CH}_2\text{R}$, une telle énolisation est impossible.

C'est également à la formation intermédiaire d'un émol à structure d'halogénure allylique, que seraient dues certaines réactions anormales des cétones $\text{Ar}.\text{CHCl}.\text{CO}.\text{CH}_2\text{R}$.

I. — PARTIE THÉORIQUE.

A. *Mobilité de l'halogène.*

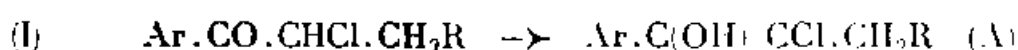
Si l'on parcourt la littérature des cétones α -chlorées de série grasse et des quelques cétones α -chlorées de série aromatique connues, on est frappé de ce que, dans certaines cétones, l'halogène se montre mobile alors que, dans d'autres, il est réfractaire à toute réaction. C'est ainsi que la chloro-propanone, $\text{CH}_3\text{Cl}.\text{CO}.\text{CH}_3$, réagit avec facilité sur l'acétate de sodium et sur le benzène, en présence de chlorure d'aluminium en donnant respectivement naissance à $\text{CH}_3.\text{CO}_2.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CH}_3$ (1) et à $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5$ (2). Par contre, l' ω -chloracétophénone, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO}.\text{CH}_2\text{Cl}$, est sans action sur l'acétate de sodium en milieu acétique et sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium (3).

Ces deux exemples montrent que la mobilité de l'halogène, situé en α par rapport à une fonction cétone, n'a pas pour cause unique la présence du carbonyle en α .

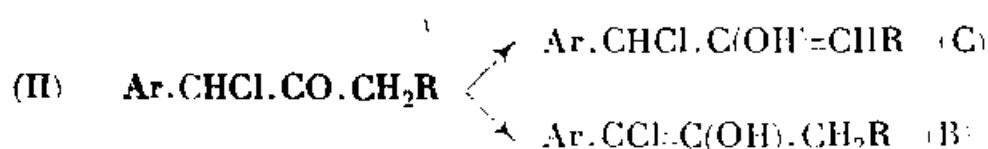
La question se pose alors de savoir s'il est possible de rendre compte de la plus ou moins grande mobilité de l'halogène et de la prévoir. Cherchant à résoudre ce problème, j'ai fait l'étude des deux groupes de cétones chlorées isomères, $\text{Ar}.\text{CHCl}.\text{CO}.\text{CH}_2\text{R}$ et $\text{Ar}.\text{CO}.\text{CHCl}.\text{CH}_2\text{R}$ (où Ar est un radical aromatique et R un radical aromatique ou aliphatique quelconque). La détermination de la mobilité comparée des halogènes m'a montré que, toutes choses étant égales d'ailleurs, l'halogène de $\text{Ar}.\text{CHCl}.\text{CO}.\text{CH}_2\text{R}$ est beaucoup plus mobile que celui de $\text{Ar}.\text{CO}.\text{CHCl}.\text{CH}_2\text{R}$. C'est ainsi que, ayant fait agir la chloro-1-phényl-1-propanone, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CHCl}.\text{CO}.\text{CH}_3$, et l' α -chloro-propionophénone (chloro-2-phényl-1-propanal), $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO}.\text{CHCl}.\text{CH}_3$, sur l'acétate de potassium anhydre en milieu acétique, un dosage de chlorure de potassium a montré que les 3/4 de la chloro-1-phényl-1-propanone avaient réagi, alors que 10 0/0 seulement de l' α -chloro-propionophénone étaient entrés en réaction.

Si l'on considère les deux groupes de cétones isomères étudiées

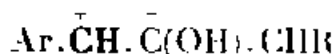
on voit de suite que chez les cétones $\text{Ar} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{R}$, une seule forme énolique est possible :



mais que dans le cas des cétones $\text{Ar} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{R}$ il y a deux énols possibles :



C'est précisément à la possibilité de formation intermédiaire de l'énol C que j'attribue la mobilité particulière de l'halogène des cétones $\text{Ar} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{R}$. Cet énol contient, en effet, un halogène allylique et par conséquent mobile (peut être un peu moins que si le carbone n'était pas hydroxylé). Si cette hypothèse est exacte et si cette forme énolique C intervient réellement dans les réactions de remplacement de l'halogène, on doit aboutir (et c'est ce que j'ai vérifié) au même produit de réaction (dans les cas, bien entendu, où la réaction fait intervenir une forme énolique) en partant soit de $\text{Ar} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{R}$ soit de $\text{Ar} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHClR}$, car les formes énoliques, $\text{Ar} \cdot \text{CHCl} \cdot (\text{OH}) = \text{CHR}$ et $\text{Ar} \cdot \text{CH} = \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CHClR}$, constituent un couple d'isomères synioniques (4), dont l'ion tripolaire commun est :



Chez les cétones $\text{Ar} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{R}$, le seul énol possible, $\text{Ar} \cdot \text{C}(\text{OH}) = \text{CCl} \cdot \text{CH}_2\text{R}$, contient un halogène vinylique et par conséquent peu mobile. D'ailleurs cette manière de voir est confirmée par les résultats de M. Kirmann dans son étude sur les aldéhydes α -bromés, chez lesquels l'halogène est peu mobile (5). Ces composés ne peuvent, en effet, prendre lors de leur énoilisation, que la structure d'un halogénure vinylique.

Dans le cas des cétones $\text{Ar} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{R}$, la mobilité de l'halogène est également conditionnée par la nature et le nombre des radicaux aromatiques portés par le carbone halogéné : la chloro-1-diphényl-1.1-propanone (C_6H_5)₂CCl.CO.CH₃, a un halogène plus mobile que la chloro-1-phényl-1-propanone, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$; par contre la nature du radical R paraît être sans action sur la mobilité de l'halogène : la chloro-1-phényl-1-propanone et la chloro-1-phényl-1-butane-one-2, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, possèdent un halogène doué d'une mobilité identique.

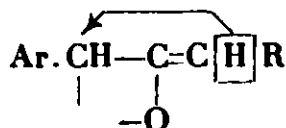
Ces faits s'expliquent d'ailleurs aisément : la cétone $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ possède un noyau benzénique situé en α de l'halogène, ce qui rend celui-ci mobile (en agissant comme un résonateur amphotère), car il s'ionise en résonance avec l'atome de chlore. Si dans cette cétone on remplace, par un autre noyau aromatique,

l'atome d'hydrogène porté par le carbone halogéné, ce carbone sera plus positif et l'atome de chlore plus mobile (*).

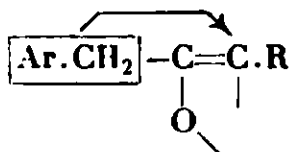
Dans le cas des cétones $\text{Ar} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{R}$, dans lesquelles l'énolisation de la fonction cétone ne peut se faire qu'avec un hydrogène porté par un carbone halogéné, la mobilité du chlore est elle, aussi, conditionnée par le nombre des radicaux aromatiques portés par le carbone halogéné : c'est ainsi que si l'halogène de l' α -chloro-cétophénone, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, entre très difficilement en réaction, celui de l' α -chloro-phényl-benzyl-cétone (chloro-2-diphényl-1.2-éthanal) $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (dans laquelle l'halogène peut s'ioniser en résonance avec le phényl, C_6H_5 , porté par le même carbone que lui) est doué d'une mobilité moyenne : 1/3 de cette cétone a été transformée, par action d'une solution acétique d'acétate de potassium, en ester acétique correspondant.

Action de la potasse sèche et pulvérisée.

Elle conduit avec les cétones $\text{Ar} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{R}$, au sel de potassium de l'acide, $\text{Ar} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{R}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, dont la formation s'explique aisément en supposant le passage par la forme énolique allylique déjà mentionnée, $\text{Ar} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{C}(\text{OH})=\text{CHR}$, dont la potasse élimine une molécule d'hydracide. On est ainsi conduit à la forme instable :



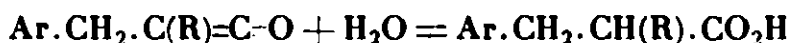
qu'une migration d'hydrogène transpose en l'isomère, également instable.



Ce corps, subissant alors une transposition analogue à celle qui suit la rupture des oxydes d'éthylène, conduit au cétène :



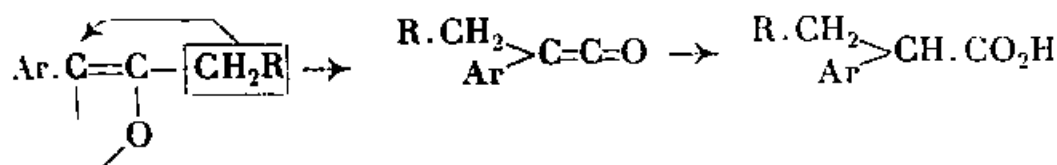
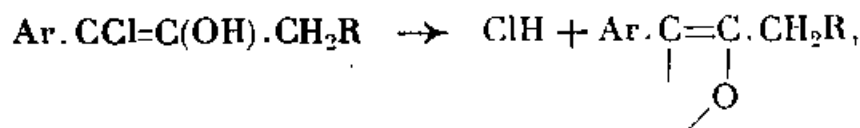
dont l'hydratation fournit l'acide trouvé :



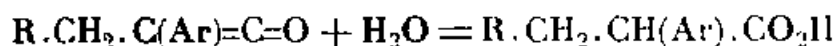
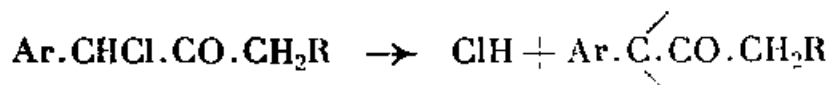
Le passage par la forme énolique vinylique est improbable, car il conduit, par un mécanisme analogue au précédent, non pas à

(*) Mais cet accroissement de mobilité de l'halogène est en partie annihilé par l'encombrement stérique qu'apporte le phényl, et les faits observés ne sont que la résultante de deux actions antagonistes : positivité plus forte du carbone halogéné et accroissement de l'encombrement stérique.

l'acide trouvé, mais à $R.CH_2.CH(Ar).CO_2H$, conformément au schéma ci-dessous :



Enfin si l'on n'admet pas la formation intermédiaire d'un énoïl et si la réaction se borne à l'arrachement d'une molécule d'acide chlorhydrique à la forme cétonique [réaction analogue à la déshydratation méthylenique des α -glycols étudiée par M. Tiffeneau (6)], l'acide obtenu serait encore : $R.CH_2.CH(Ar).CO_2H$:

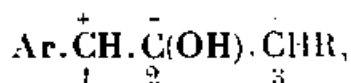


Avec les cétones $Ar.CO.CHCl.CH_2R$, l'action de la potasse conduit à l'acide : $R.CH_2.CH(Ar).CO_2H$, dont la formation peut s'interpréter par départ d'une molécule d'acide chlorhydrique, soit de la forme cétonique soit de l'énoïl, $Ar.C(OH)=CCl.CH_2R$.

Action du benzène en présence de chlorure d'aluminium.

L'action du benzène, en présence de chlorure d'aluminium, sur $Ar.CHCl.CO.CH_2R$, tout en se bornant au remplacement pur et simple de l'halogène par le radical C_6H_5 , est compatible avec les théories de la synergie de MM. Prévost et Kirmann (6) et permet de mettre en évidence l'intervention de $Ar.CHCl.C(OH)=CHR$ dans les réactions de remplacement de l'halogène.

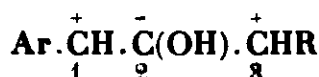
Considérons, en effet, cet énoïl et opposons-lui un réactif susceptible d'ioniser le chlore et de le remplacer par un phényle (réaction de Friedel et Crafts) ; si l'on admet qu'il y a résonance entre l'ionisation du chlore, d'une part, et celle de la double liaison, d'autre part, on obtient l'ion tripolaire :



Le radical négatif C_6H_5 qui doit remplacer l'atome de chlore, a deux places au choix sur cet ion tripolaire. Comme dans la réaction de Friedel et Crafts, on obtient la cétone, $Ar.CH(C_6H_5).CO.CH_2R$, on doit en déduire que C_6H_5 se porte sur le carbone 1 et une double

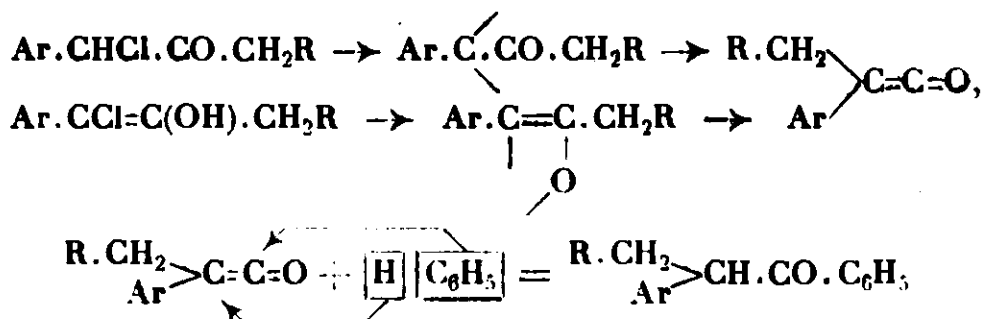
liaison apparaît entre les carbones 2 et 3. Le composé ainsi formé, $\text{Ar} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{OH}) = \text{CHR}$, n'est autre que la forme énolique de la cétone obtenue.

Si maintenant, nous partons de la cétone, $\text{Ar} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl}(\text{R})$, un remplacement pur et simple de l'halogène par C_6H_5 doit conduire à $\text{Ar} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{R}$. Or ce n'est pas cette cétone que l'on obtient, mais bien $\text{Ar} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{R}$. La formation intermédiaire de l'énol, $\text{Ar} \cdot \text{CH} = \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CHCl}(\text{R})$, rend compte de ce fait, car l'ionisation de l'atome d'halogène en résonnance avec la liaison éthylénique, fournit l'ion tripolaire :



identique à celui qui se forme dans le cas examiné plus haut. Il est alors évident que le radical C_6H_5 se fixe en 1 et qu'une double liaison apparaît entre les carbones 2 et 3, conduisant ainsi à la forme énolique de $\text{Ar} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{R}$.

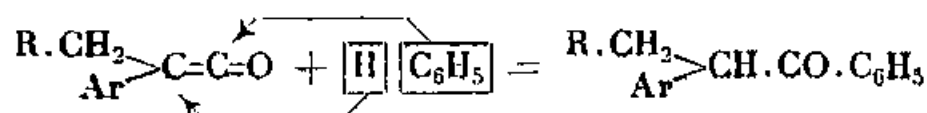
Si l'on admet que la réaction de Friedel et Crafts consiste ici en la fixation d'une molécule de benzène sur le cétène formé par le départ d'une molécule d'hydracide, soit de la forme cétonique $\text{Ar} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{R}$, ou de l'énol vinylique, $\text{Ar} \cdot \text{CCl} = \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{R}$ [comme cela a lieu avec les aldéhydes α -bromés (7)], le produit obtenu serait, non pas $\text{Ar} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{R}$ mais $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{Ar}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, conformément au schéma :



(Un raisonnement identique montrerait que $\text{Ar} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl}(\text{R})$, conduirait, par un mécanisme analogue, à $\text{Ar} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{R}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$).

Quant aux cétones $\text{Ar} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{R}$, elles sont généralement sans action sur le benzène, en présence de chlorure d'aluminium, et c'est là encore une preuve de la faible mobilité de l'halogène de ces composés. Dans les quelques cas où la réaction de Friedel et Crafts a lieu, elle se fait avec de mauvais rendements (10 0/0 maximum) et le produit obtenu est non pas $\text{Ar} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2\text{R}$, comme l'exigerait le principe de substitution, mais $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{Ar}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, qui dériverait de la cétone initiale par arrachement d'une molécule d'acide chlorhydrique, suivi d'une transposition donnant naissance au cétène, $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{Ar}) = \text{C} = \text{O}$, qui fixerait ensuite les éléments d'une molécule de benzène :



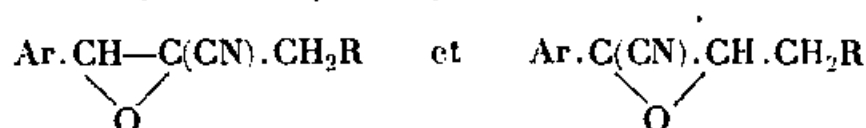


En résumé, toutes choses égales d'ailleurs, l'halogène des cétones $\text{Ar} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{R}$, est beaucoup plus mobile que celui des cétones $\text{Ar} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{R}$, et cette différence de mobilité du chlore est due à la formation possible chez les premières, d'un énol à structure d'halogénure vinylique. D'ailleurs l'action de la potasse sèche et pulvérisée sur les cétones $\text{Ar} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{R}$, ainsi que la réaction de Friedel et Crafts appliquées aux mêmes cétones, ne font que confirmer cette manière de voir.

*B. Etude de quelques réactions des cétones α -chlorées.
Action du cyanure de potassium.*

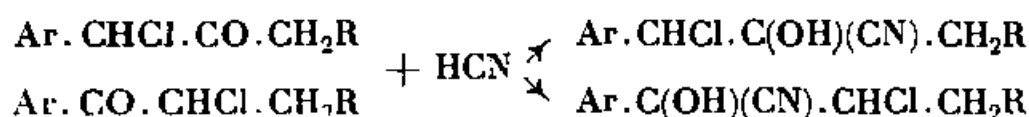
Cette action ne fait pas intervenir de forme énolique et n'intéresse pas directement la mobilité de l'halogène, c'est uniquement une réaction de la fonction cétone qui est rendue anormale par suite d'une réaction secondaire due à la présence d'un halogène en α .

Les produits obtenus, aussi bien avec $\text{Ar} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{R}$, qu'avec $\text{Ar} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{R}$, sont analogues et sont constitués, non par les cétones cyanées, $\text{Ar} \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{R}$ et $\text{Ar} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CH}_2\text{R}$, mais par les oxydes d'éthylène cyanés :

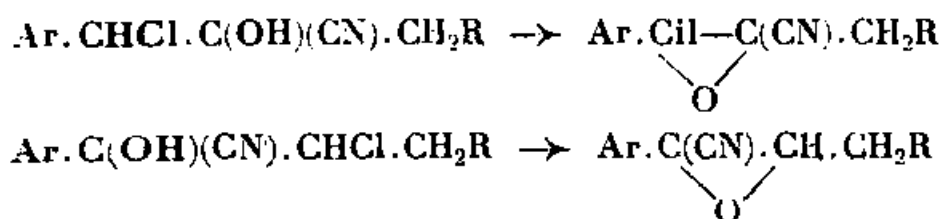


Cette réaction est identique à celle du cyanure de potassium sur l'acétyl-acétate d'éthyle α -chloré, étudiée par Favrel et Prévost (8) et le même mécanisme peut être invoqué.

L'acide cyanhydrique, mis en liberté, soit par hydrolyse du cyanure de potassium soit par l'acidité de la cétone chlorée (acidité de énol) se fixerait sur la fonction cétone et en fournirait la cyanhydrine :



Mais ces cyanhydrines, qui ne sont autres que des monochlorhydrines d' α -glycols, perdent facilement une molécule d'acide chlorhydrique dans le milieu alcalin que constitue le cyanure de potassium en excès et conduisent par suite aux oxydes d'éthylène cyanés obtenus :



D'ailleurs cette manière de voir n'est pas une simple vue de l'esprit et présente quelque vraisemblance, car, dans le cas du cyano-2-époxy-1.2-diphényl-1.1-propane: $(C_6H_5)_2C-CH(CN)-CH_2$, j'ai

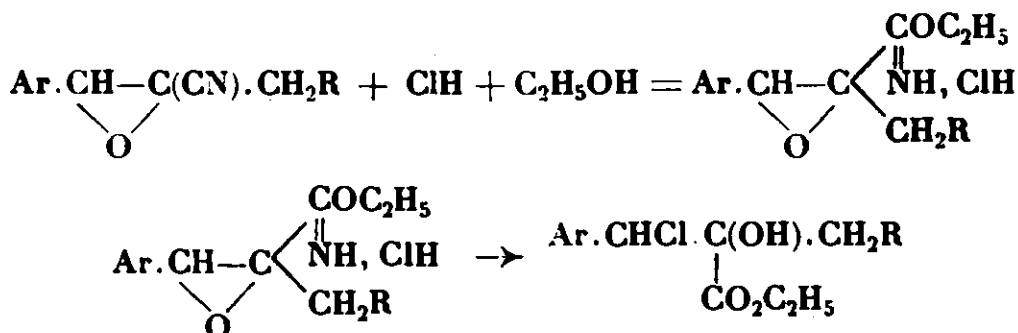
pu isoler la cyanhydrine intermédiaire, $(C_6H_5)C(OH)(CN)-CH_2$, qui fond à 197°. De plus, dans chaque réaction, j'ai mis en évidence, de façon indubitable, l'élimination d'acide cyanhydrique par formation de bleu de Prusse.

L'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur une solution benzénique de ces oxydes d'éthylène cyanés a régénéré les cétones chlorées initiales, $Ar.CHCl.CO.CH_2R$ et $Ar.CO.CHCl.CH_2R$.

Avec les nitriles-époxy, dérivant surtout des cétones $Ar.CHCl.CO.CH_2R$, j'ai obtenu dans certains cas, par action de l'acide chlorhydrique sec en présence d'alcool absolu le composé :



Cette réaction s'interprète aisément en admettant pour le nitrile-époxy la formule proposée : il y aurait formation d'un imino-ester glycidique, sur le pont duquel se fixerait une molécule d'acide chlorhydrique :



Action de l'eau en présence de carbonate de sodium ou de l'acétate de potassium en milieu acétique ou encore du phénate de sodium.

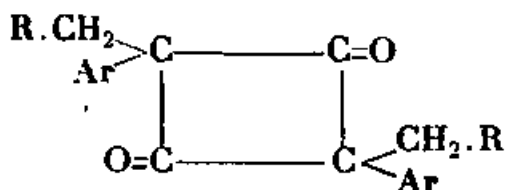
Généralement ces actions ne se font, avec des rendements suffisants pour isoler les produits formés, qu'avec les cétones $Ar.CHCl.CO.CH_2R$, et elles se bornent à des réactions normales de double décomposition. C'est ainsi que : l'eau en présence de carbonate de sodium conduit au cétole $Ar.CHOH.CO.CH_2R$, l'acétate de potassium en milieu acétique conduit à l'ester acétique correspondant, $Ar.CH.(OCOCH_3).CO.CH_2R$, et le phénate de sodium à l'éther phénilyque : $Ar.CH(OC_6H_5).CO.CH_2R$.

Avec les cétones $Ar.CO.CHCl.CH_2R$, dont l'halogène est doué d'une mobilité faible, les réactions ci-dessus ne se font, en général, qu'avec de faibles rendements (dont on peut se rendre compte par un titrage, après extraction de la matière organique, du chlorure alcalin formé).

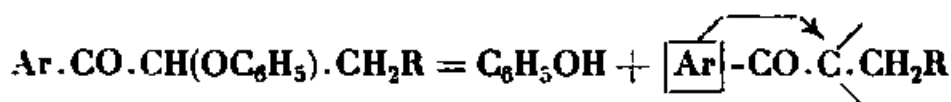
Dans certains cas, cependant (avec $C_6H_5.CO.CHCl.C_6H_5$ et avec $C_6H_5.CO.CHCl.CH_2.C_6H_5$), j'ai pu isoler, dans l'action du phénate

de sodium les éthers phényliques formés ($\text{Ar} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2\text{R}$) sur lesquels j'ai étudié l'action de la chaleur qui s'est montrée intéressante.

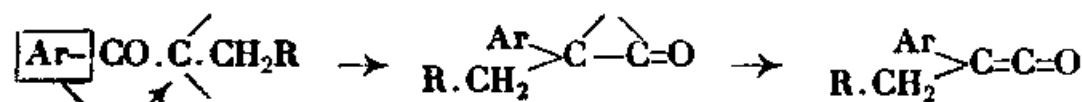
En effet, si ces éthers oxydes phényliques distillent sans décomposition sous pression réduite, certains par contre, chauffés sous la pression normale se décomposent en libérant une molécule de phénol et en abandonnant un résidu constitué par une cyclobutanedione-2.4 substituée :



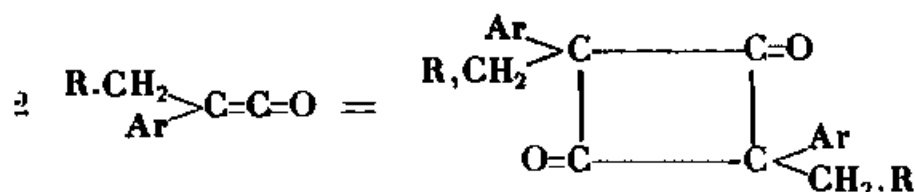
Cette décomposition est facile à expliquer en admettant que l'éther $\text{Ar} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2\text{R}$, se coupe en donnant une molécule de phénol dont les éléments sont empruntés au même atome de carbone et en libérant un radical à valence non satisfaite :



Le radical, subissant un réarrangement analogue à celui que j'avais envisagé dans l'action de la potasse sèche sur ces mêmes cétones, conduit au cétène :



Or à la température à laquelle s'opère la décomposition, le cétène, instable, se transforme en son dimère :



Action des magnésiens.

Cette action n'a été étudiée qu'avec les deux cétones : $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ et $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Non pas que cette réaction ne puisse se faire avec d'autres cétones α -chlorées, mais les produits obtenus ne cristallisent pas ou distillent en se décomposant et par suite, ne peuvent pas être isolés.

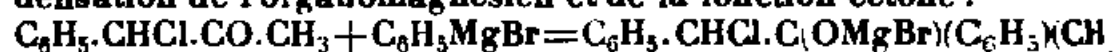
J'ai ainsi obtenu :

Par action du bromure de phényl-magnésium, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, sur $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, le triphényl-1.1.2-propanol-2 ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$ et par action du bromure de phényl-magnésium sur

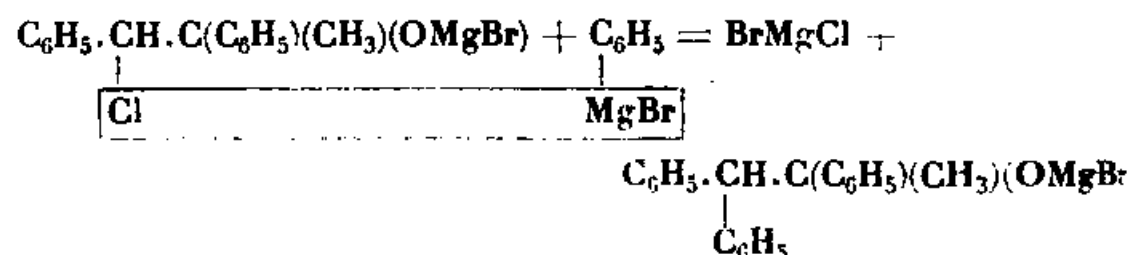
$C_6H_5CHCl.CO.C_6H_5$, le tétraphényl-1.1.2.2-éthanol $(C_6H_5)_2CH.C(OH)(C_6H_5)_2$.

La formation de ces deux alcools peut s'interpréter par deux mécanismes différents.

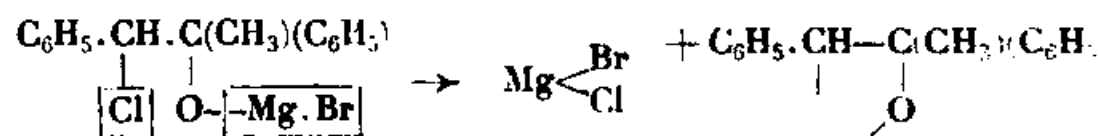
La première phase de la réaction est, de toutes façons, la condensation de l'organomagnésien et de la fonction cétone :



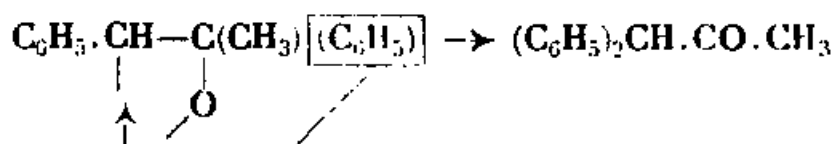
On peut supposer que la seconde phase est l'élimination d'une molécule de chloro-bromure de magnésium entre la seconde molécule magnésienne et l'alcoolate ci-dessus :



Mais il est possible également, comme le suppose M. Tiffeneau, que l'élimination se fasse à l'intérieur même de la molécule :



Le radical bivalent, ainsi obtenu, se transpose ensuite et conduit à une cétone (10), sur laquelle réagit la seconde molécule magnésienne :



Cette seconde hypothèse est la plus vraisemblable, car dans le cas de $C_6H_5.CHCl.CO.CH_3$, j'ai pu isoler la cétone intermédiaire la diphenyl-1.1-propanone : $(C_6H_5)_2CH.CO.CH_3$.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) NEFF, *Ann.*, 1904, 335, 268.
- (2) RICHARD, Thèse Doctorat ès sciences physiques, Nancy, 1936, p. 1.
- (3) COLLET, *Bull. Soc. Chim. France* 1897, 47, 507.
- (4) PRÉVOST et KIRRMANN, *Bull. Soc. Chim. France* (4), 1931, 49, 191.
- (5) KIRRMANN, *Ann. Chim.* (16), 1929, 11, 223 et suiv.
- (6) PRÉVOST et KIRRMANN, *Bull. Soc. Chim. France* (4), 1931, 49, 191.
- (7) KIRRMANN, *Ann. Chim.* (10), 1929, 11, 223 et suiv.
- (8) FAVREL et PRÉVOST, *Bull. Soc. Chim. France* (4), 1931, 49, 248.
- (9) TIFFENEAU et M^{lle} TCHOUBAR, *C. R.*, 1934, 498, 941.
- (10) TIFFENEAU, *Bull. Soc. Chim. France* (4), 1931, 49, 1692.

(Laboratoire de Chimie de la Faculté de Pharmacie de l'Université de Nancy.)

N° 39. — Contribution à l'étude de la pyrolyse des éthers-sels en présence du chlorure d'aluminium; par H. GAULT et E. BELOFF.

(18.12.1937.)

L'étude de la pyrolyse de l'acétate de butyle, ester à chaîne carbonée courte et du palmitate de cétyle, ester à chaîne carbonée longue, en présence de chlorure d'aluminium, en phase liquide, se ramène essentiellement à une *chlorolyse*. La molécule de l'éther-sel se scinde avec formation du chlorure d'alcyle correspondant qui se décompose lui-même partiellement en acide chlorhydrique et hydrocarbures éthyléniques. Les restes acides subissent simultanément une décomposition profonde, génératrice de gaz.

La proportion de chlorure d'aluminium qu'il est nécessaire d'employer pour déterminer la pyrolyse est d'ordre moléculaire et non catalytique.

Ce travail expérimental se rattache étroitement aux recherches instituées par l'un de nous, dès 1921, au Laboratoire puis à l'Institut du Pétrole de l'Université de Strasbourg sur le cracking des hydrocarbures *purs* (hexadécane et hexadécène) en présence ou en l'absence de catalyseurs (1).

Nous résumons dans ce mémoire nos recherches sur la pyrolyse de l'acétate de butyle et du palmitate de cétyle en présence de chlorure d'aluminium, celles qui ont trait à l'action du chlorure d'aluminium, soit à l'état pur, soit sous forme de complexes, sur divers autres composés organiques devant donner lieu à une publication ultérieure.

Nous avons porté notre choix sur l'acétate de butyle et le palmitate de cétyle pour être en état de comparer les résultats de la pyrolyse d'un ester à chaîne carbonée courte et d'un ester à chaîne carbonée longue.

Après une première série d'essais en phase vapeur qui nous ont révélé de très sérieuses difficultés expérimentales, nous avons décidé de limiter provisoirement notre étude à la pyrolyse en phase liquide. L'appareillage et le mode opératoire sont, dans ce cas, particulièrement simples.

I. Etude de la pyrolyse de l'acétate de butyle normal en présence de chlorure d'aluminium.

L'acétate de butyle normal utilisé répond aux caractéristiques physiques suivantes : $d_4 = 9,9016$, $E_{700}^{124^\circ} 4$.

L'appareil se réduit à un ballon en pyrex à fond rond et col court de 500 cm³, muni d'une colonne à vide de Vigreux à 18 étages communiquant par l'intermédiaire d'un réfrigérant avec un ballon

(1) Ces recherches ont fait l'objet de thèses de Doctorat d'Université MM. Hessel, Altebidjian, Goldthorpe, Sigwalt, Bargmann et, aussi, M. Szayna.

d'Engler. La tubulure latérale du ballon d'Engler est réunie à un dispositif de réfrigération des gaz (acétone + neige carbonique) suivi d'un gazomètre. Divers thermomètres permettent de suivre la marche de l'opération.

Mode opératoire.

Les expériences ont porté sur 100 g. d'acétate de butyle auquel on ajoute par petites portions le chlorure d'aluminium.

La distillation est conduite de telle manière que l'élévation de température dans le ballon soit de 2° par minute. La fin de la réaction est marquée par l'apparition de fumées blanches et d'un résidu sec se détachant des parois du ballon (température extrême : 300-330°).

Une fois l'opération terminée, on note le volume des gaz recueillis, le poids du distillat brut et celui du résidu.

Quant au liquide condensé dans le mélange carbonique-acétone, on le laisse revenir à la température ordinaire en recueillant les gaz, sur de l'eau salée, dans des flacons gradués renversés.

La durée totale d'un essai est de 3 heures.

Résultats.

Le distillat brut obtenu, très chargé en acide chlorhydrique, est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée, séché, filtré et redistillé dans un ballon de 150 cm³ muni d'une colonne Vigreux à 15 étages. Les fractions suivantes ont été séparées :

- (1) Fraction distillant avant 100°.
- (2) — — — entre 100° et 120°.
- (3) — — — 120° et 128° (acétate de butyle normal inaltéré).

Les expériences ont été effectuées avec des pourcentages croissants en chlorure d'aluminium : 20 0/0, 40 0/0, 60 0/0, 80 0/0, etc.

Nous résumons ci-après les principales observations que nous avons faites :

1° Le rendement en fractions légères passant avant 100° et qui peuvent être considérées comme provenant de transformations chimiques, passe par un maximum (40 0/0) pour 80 0/0 de chlorure d'aluminium. Au delà de 80 0/0, le rendement baisse.

2° Le poids du résidu solide croît avec la teneur en chlorure d'aluminium.

3° Il se dégage des quantités notables d'acide chlorhydrique gazeux.

4° Les fractions légères sont constituées par un mélange de carbures non saturés absorbant énergiquement le brome.

Analyse des fractions gazeuses.

a) Produits non condensables par le mélange : acétone-neige carbonique.

Les dosages ont été effectués, au moyen de la burette de Bunte avec contrôle par la méthode de Lœbeau-Damiens, dans l'ordre

suivant : anhydride carbonique, hydrocarbures éthyliques, oxygène et oxyde de carbone. Ces gaz une fois éliminés, le résidu gazeux (mélange d'hydrocarbures saturés, d'hydrogène et d'azote) a été dosé par combustion eudiométrique.

Voici les résultats obtenus en analysant le gaz provenant d'un essai à 80 0/0 de chlorure d'aluminium.

CO ₂	50,4 0/0
CO.....	24,5 0/0
Carbures non saturés.....	1,7 0/0
Carbures saturés.....	17,6 0/0
H ₂	5,8 0/0
Total.....	100,0 0/0

Les carbures saturés contiennent à côté du méthane qui en est le constituant principal, une faible proportion d'éthane et une quantité plus faible encore de propane.

b) *Produits condensables dans le mélange acétone-neige carbonique.*

Les résultats des analyses montrent la présence d'une certaine quantité d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone, ainsi que d'une certaine proportion de propane et d'éthane. Mais le constituant principal du mélange est le butylène identifié par l'analyse de son dibromure, obtenu par absorption du gaz condensable dans le brome.

Voici la composition de ces gaz pour l'essai à 80 0/0 de chlorure d'aluminium.

CO ₂	13,5 0/0
CO.....	2,5 0/0
Carbures non saturés (butylène).....	75,6 0/0
Carbures saturés.....	8,4 0/0
Total.....	100,0 0/0

Etude des fractions liquides.

Les différentes fractions obtenues lors des essais de pyrolyse de l'acétate de butyle normal ont été réunies et redistillées dans un ballon muni d'une colonne Vigreux à 18 étages.

Voici le résultat de cette opération :

Au-dessous de 64°.....	1 g.
— 64-73°.....	21 g.
— 73-76°.....	94 g.
— 76-81°.....	180 g.
— 81-100°.....	23 g.
— 100-110°.....	2 g.
— 110-120°.....	10 g.
— 120-126°.....	344 g.
Résidu.....	
Pertes.....	
Total.....	676 g.

On a effectué ensuite, sur les différentes fractions obtenues, des mesures de densité, d'indices de réfraction (*), des calculs de réfraction moléculaires, des essais de composition élémentaire et des déterminations d'indices d'iode. Les résultats de ces différentes déterminations sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Fractions (en deg.)	Poids (en g.)	Densité	Ind. de refract.	O/O de chlore	O/O de carbone	O/O d'hy- drogène	Ind. d'iode
61	1						
61-73	22	0,8624	1,3976	36,02	48,77	9,58	23,0
73-76	94	0,8602	1,3982	36,11	50,74	9,97	2,5
76-81	180	0,8723	1,4004	36,70	51,46	9,92	1,1
81-100	23	0,8727	1,4000	32,60	53,65	9,51	1,0
100-110	2		1,3982	18,04	51,89	10,02	3,3
110-120	10	0,8782	1,3955	3,17	63,07	10,60	2,8
121-126	311	0,8745	1,3914	0,81			1,8
Chl. d'isobutyle...		0,8707	1,3970	38,31	51,80	9,81	
Chl. de butyle....		0,8839	1,4013	"	"	"	
Acét. d'isobutyle..		0,8711	1,3917		62,02	10,42	
Acét. de butyle....		0,8817	1,3914		"	"	

On peut déduire de ces résultats que les fractions distillant entre 61° et 73° sont constituées par du chlorure d'isobutyle. Les fractions distillant entre 76° et 81° correspondent au chlorure de butyle alors que les fractions 110-120° et 121-126° correspondent respectivement à l'acétate d'isobutyle et à l'acétate de butyle. Les fractions intermédiaires sont un mélange des produits précédents. Toutes les fractions contiennent une très faible proportion de substances non saturées qui absorbent l'iode et le brome et dont nous n'avons pu établir la constitution.

Il n'est pas sans intérêt de donner ici un exemple de distribution du chlore dans les différents produits obtenus à l'issue de l'essai à 60 O/O de chlorure d'aluminium.

Distillat : avant	70°	5 g. à 36,503 O/O de chlore :	1 g. 82515
— —	85°	27 g. à 37,874 O/O —	10 g. 19798
— —	100°	3 g. à 33,916 O/O —	1 g. 10748
— —	120°	1 g. à 15 O/O (env.) —	0 g. 15000
— —	125°	21 g. à 0,951 O/O —	0 g. 19971
Résidu liquide.		2 g.	—
Résidu solide..		56 g. à 15,812 O/O —	8 g. 85472
Eau de lavage et de laveur (CH).			25 g. 06000
Total.....			47 g. 30

Le bilan du chlore s'établit donc à 47,30 g. au lieu de 47,85 g. de chlore contenu dans les 60 g. de chlorure d'aluminium ajoutés à l'acétate de butyle.

Etude du résidu solide de la pyrolyse de l'acétate de butyle.

Ce résidu, d'aspect charbonneux, est très léger et très friable. L'analyse quantitative donne comme composition :

Al.....	23,44 O/O
Cl.....	15,81 O/O
Résidu insoluble.....	12,60 O/O (matières plus ou moins carbonisées).

(*) Densité à 20°/15, indices de réfraction à 20°/D.

Ce résidu contient, en outre, une faible quantité d'une substance légèrement soluble dans les solvants organiques. Il a été épuisé au Soxhlet pendant 6 heures avec de l'alcool absolu et le résidu secondaire a été analysé :

Al_2O_3	33,75 0/0
Al.....	31,09 0/0
Cl.....	7,29 0/0
Insoluble.....	27,15 0/0

Cette composition est analogue à celle du produit obtenu par Franckforter et Daniels (*Amer. Chem. Soc.*, 1935, **37**, 2563) qui lui attribuent la formule : $3Al(OH)_3 \cdot 2Al(OH)_2Cl$ et la composition pondérale correspondante :

Aluminium.....	31,62
Chlore.....	8,31

La solution alcoolique a été filtrée après refroidissement. Le filtrat est évaporé et séché. Il laisse une poudre noire brunâtre dont la composition est la suivante :

Al_2O_3	33,70 0/0
Al.....	18,93 0/0
Cl.....	11,82 0/0
Résidu insoluble NO_3H	3,12 0/0

Nous avons aussi fait des essais d'extraction de résidu primaire à l'éther. L'éther est adsorbé et nous n'avons pu en récupérer qu'une faible fraction abandonnant, par évaporation, une petite quantité d'une poudre brune. Ce traitement a été abandonné.

Le résidu primaire a été enfin traité, après agglomération, par de l'eau.

Après agitation énergique dans un flacon de 2 litres, le mélange hétérogène a été laissé au repos. Il s'est séparé trois couches : couche supérieure brune, couche moyenne jaune-rouge et couche inférieure noire.

Ces couches ont été, après séparation, évaporées et séchées à l'étuve. La couche supérieure a abandonné une substance noire ayant l'aspect d'un vernis et la composition suivante :

Al_2O_3	37,48 0/0
Al.....	19,88 0/0
Cl.....	12,67 0/0
Insoluble NO_3H	10,22 0/0

La couche inférieure a donné une poudre noire dont la composition est :

Al_2O_3	47,50 0/0
Al.....	25,19 0/0
Cl.....	5,05 0/0
Insoluble NO_3H	16,00 0/0

Enfin la couche médiane a donné, après évaporation, une substance ayant l'aspect d'une gomme de couleur grise, déliquescence à l'air, très soluble dans l'eau qu'elle colore en rouge brun et présentant une réaction très légèrement acide.

Sous l'action de la chaleur, cette substance dégage des vapeurs dont l'odeur rappelle celle de l'acide pyruvique. Son analyse a donné :

Al_2O_3	38,44 0/0
Al.....	20,49 0/0
Cl.....	20,75 0/0

Les résultats de ces analyses ne permettent pas d'attribuer à ce produit ni une constitution déterminée ni même une formule chimique.

II. Etude de la pyrolyse du palmitate de cétyle en présence de chlorure d'aluminium.

Les constantes physico-chimiques du blanc de baleine sont, d'après Lewkowitsch, les suivantes :

Densité à 15°.....	de 0,945 à 0,960
Point de fusion.....	de 43° à 49°
Point de solidification.....	de 43° à 48°
Acidité libre.....	1,35
Indice d'iode.....	3,8
Indice de saponification.....	121-134

Les constantes du palmitate de cétyle pur sont les suivantes :

Indice de saponification.....	116,0
Point de fusion.....	53°,5

Le palmitate de cétyle pur est insoluble dans l'alcool à 90 0/0 et très peu soluble dans l'alcool à 95°; il est cependant facilement soluble dans l'alcool bouillant. Il a été préparé en traitant le blanc de baleine commercial par l'alcool à chaud. Par refroidissement, on recueille des cristaux ayant les constantes physico-chimiques du palmitate de cétyle pur.

Appareillage.

L'appareillage utilisé est identique à celui qui a servi pour l'étude de la pyrolyse de l'acétate de butyle normal.

Mode opératoire.

Diverses expériences ont démontré que la quantité optimum de chlorure d'aluminium à utiliser est de 45 0/0.

Les expériences ont donc été effectuées sur 100 g. de blanc de baleine recristallisé et 45 g. de Cl_3Al pulvérulent.

On chauffe le mélange de manière que l'élévation de la température soit de 2° par minute jusqu'à 330°. A ce moment, on continue à distiller sous 24 mm. de pression à 195-215° pendant une demi-heure.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Gaz non condensables.....	827 cm ³
Gaz condensables.....	1260 cm ³
Première goutte.....	24°
Condensat. à — 70°.....	5 g.
Distillat à pression ordinaire.....	14 g.
Distillat à pression réduite.....	17 g.
Résidu.....	65 g.
Augmentation du poids du laveur.....	29 g.
Gaz et pertes.....	15 g.
	145 g.

Le résidu obtenu est visqueux et gras. L'extraction à l'éther donne une substance huileuse, de couleur noire-verdâtre, contenant des traces d'acroléine.

En outre, il reste un résidu solide qui, séché à 150°, se transforme en une poudre noire chloro-aluminique et charbonneuse.

Le liquide condensé à — 70° dans le mélange acétone-neige carbonique, donne, par évaporation, 1260 cm³ de gaz, il reste 5 g. d'un liquide léger ayant l'odeur de l'essence de pétrole.

Analyse des gaz.

a) Gaz non condensables à — 70°.

Ces gaz contiennent :

O ₂	14,4 0/0
N ₂	35,9 0/0
CO ₂	2,2 0/0
CO.....	6,4 0/0
Carbures non saturés.....	3,0 0/0
H ₂ + carbures saturés.....	18,1 0/0
Total.....	100,0 0/0

b) Gaz condensables à — 70°.

Cette analyse a été effectuée au moyen de l'appareil de Lebeau et Damiens.

Les résultats obtenus sont les suivants :

O ₂	0,05 0/0
N ₂	2,95 0/0
CO ₂	1,85 0/0
CO.....	0,30 0/0
Ethylène.....	1,85 0/0
Carbures non saturés supérieurs.....	3,70 0/0
Ethane.....	3,20 0/0
Propane.....	19,80 0/0
Butane.....	64,85 0/0
Chlorures gazeux.....	0,35 0/0
Pertes.....	0,30 0/0
Total.....	99,80 0/0

Etude des fractions liquides.

a) Condensat léger.

Ce condensat est redistillé dans un petit ballon d'Engler.

On recueille 50 cm³ de gaz combustible. La première goutte tombe à 27° ; on obtient 6 cm³ à 65°. Il reste dans le ballon 1/2 cm³ d'un résidu huileux.

Cette fraction, à odeur d'essence, est incolore et limpide. Son indice d'iode est de 7,0 et la teneur en chlore de 1.338 0/0.

b) Distillat obtenu à la pression atmosphérique.

Ce distillat est redistillé de la même façon que le condensat léger.

Le point initial de la distillation est de 44°. On obtient 14,5 cm³, c'est-à-dire 11 g. à 150°.

Cette fraction incolore, limpide et à odeur d'essence, répond aux caractéristiques suivantes :

Densité à 23°/4°.....	0,7016
Indice d'iode.....	5,2
Indice de réfraction 20° D.....	1,3955
— — 15° D.....	1,3978

La composition élémentaire est la suivante :

C.....	82,50 0/0
H.....	15,42 0/0
Cl.....	2,07 0/0

c) Distillat obtenu sous pression réduite.

Cette fraction, fortement dichroïque, a été redistillée dans le même appareil que celui utilisé pour la fraction précédente.

On observe que le distillat perd son dichroïsme, il possède une odeur de pétrole lampant analogue à celle du pétrole de Pechelbronn.

La distillation commence à 141° et se termine à 300°.

Les caractéristiques sont les suivantes :

Densité à 23°/4°.....	0,7899
Indice de réfraction 20° D.....	1,4451
Indice d'iode.....	12,8

Composition élémentaire :

C.....	84,86 0/0
H.....	13,03 0/0
Cl.....	0,94 0/0

d) Huile visqueuse extraite du résidu primitif par l'éther.

Cette huile, additionnée du résidu de la dernière distillation (fraction obtenue sous vide) est redistillée, dans un ballon de Claissen de 50 cm³, sous une pression de 15 mm. On observe, pendant la distillation, une décomposition partielle avec apparition de fumées blanches.

La distillation débute à 189°; on obtient 20,5 cm³ c'est-à-dire 48 g. à 226° et un résidu (brûlé) de 18 g.

La distillation n'est pas poussée plus loin en raison des phénomènes de craquage qui se manifestent.

L'huile obtenue lors de cette distillation, possède une odeur caractéristique de pétrole et produit des vapeurs inflammables comme le gas oil, elle est visqueuse, opaque, dichroïque, brun verte.

Ses caractéristiques sont les suivantes :

Densité à 23°/4°.....	0,8598
Indice d'iode.....	35,2

Composition élémentaire :

C.....	86,84 0/0
H.....	12,80 0/0
Cl.....	0,03 0/0

On peut dire, en résumé, que les propriétés des diverses fractions obtenues lors de la pyrolyse du blanc de baleine se rapprochent beaucoup de celles des produits correspondants du pétrole naturel. Quant au résidu solide, il ne contient plus que 8,99 0/0 de chlore.

Conclusions.

A. Pyrolyse de l'acétate de butyle normal en présence de chlorure d'aluminium.

1° La réaction étudiée présente le caractère d'une coupure de la molécule d'éther-sel avec départ de chlorure de butyle, le chlorure formé se scindant lui-même partiellement en acide chlorhydrique et carbures éthyléniques. En un mot, il se produit une *chlorolyse* de la molécule d'éther-sel.

2° Cependant la réaction n'est pas complète. Le dosage du chlore montre que le chlorure d'aluminium, Al_2Cl_6 , se décompose lui-même, en perdant son chlore, approximativement de la manière suivante :

3 atomes de chlore à l'état de ClH ;

2 atomes de chlore à l'état de chlorure de butyle;

1 atome de chlore reste dans le résidu solide.

3° Il semble que la réaction se produise entre une molécule de Al_2Cl_6 et 3 molécules d'acétate de butyle avec départ de 3 molécules de HCl et 2 molécules de chlorure de butyle. Autrement dit, le chlorure d'aluminium ne produit son action que sur la fraction d'acétate de butyle qu'il fixe à l'état de combinaison d'addition et il reste sans action sur l'excès de cet éther sel.

4° Le complexe chloro-aluminique résiduaire se décompose sous l'action de la chaleur en laissant un résidu solide chloro-aluminique et charbonneux. Ces diverses transformations ne peuvent, pour l'instant, être traduites par des équations chimiques.

5° Les gaz obtenus ont une composition voisine de celles des

gaz produits par décomposition catalytique de l'acide acétique en présence de chlorure de sodium (Mailhe).

6° La quantité de matière transformée est sensiblement proportionnelle à la quantité de chlorure d'aluminium employé. Cette décomposition des éthers-sels par la chaleur en présence de chlorure d'aluminium anhydre n'est donc pas une réaction catalytique.

7° L'élévation de température ne modifie pas notablement le rendement en produits liquides; cependant la quantité de gaz augmente.

8° La « vitesse de chauffage » influe peu sur la marche de la réaction.

B. Pyrolyse du palmitate de cétyle en présence de chlorure d'aluminium anhydre.

1° Dans ce cas encore, la pyrolyse se ramène à une coupure de la molécule d'éther-sel par *chlorolyse*. La seule différence avec la pyrolyse de l'acétate de butyle normal, réside dans le fait que les chlorures formés étant peu volatils réagissent avec le chlorure d'aluminium ce qui détermine un véritable craquage avec formation de gaz et de toutes les fractions que l'on peut obtenir par distillation du pétrole naturel. Les produits formés retiennent toutefois une faible proportion des dérivés chlorés.

2° On observe d'autre part, une forte destruction du chlorure d'aluminium avec dégagement de chlore (plus de 80 0/0) à l'état d'acide chlorhydrique.

3° La teneur en chlore des différentes fractions est beaucoup plus faible que lors de la pyrolyse de l'acétate de butyle.

4° La proportion de chlorure d'aluminium nécessaire à la pyrolyse est plus faible que pour l'acétate de butyle normal. Cependant cette proportion de chlorure d'aluminium reste très supérieure à celle qui suffit pour craquer le pétrole.

(Faculté des Sciences de Paris,
Laboratoire de Chimie Organique P. C. B.).

**N° 40. — Note sur la polymérisation de l' α -naphtoquinone ;
par Charles MARSCHALK.**

(30.12.1937.)

Au cours de travaux récents (1) nous étions obligés de préparer le tétraoxy-1.4.1'.4'-dinaphtyle-2.2' en vue d'une identification.

Avant de nous engager dans la voie déjà décrite par Witt et Dedichen (2) nous avions espéré arriver plus rapidement au but en condensant l' α -naphtoquinone avec l' α -naphtohydroquinone en milieu acétique-sulfurique, nous basant sur des condensations analogues réalisées antérieurement par Blumenfeld et Friedlander (3) et par Pummerer et collaborateurs (4).

Nos essais n'avaient pourtant pas donné le résultat escompté. Nous nous aperçûmes alors que cette réaction avait déjà été étudiée par Erdtman (5) qui avait décelé parmi les produits de cette condensation deux substances cristallines et bien définies, dont l'une, soluble dans la quinoléine sous forme de son diacétate, à la constitution I, l'autre, insoluble dans ce solvant, correspond probablement à la formule II.

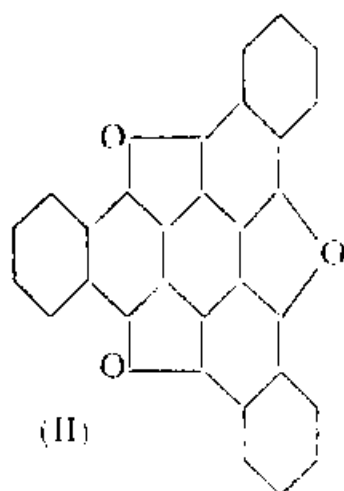
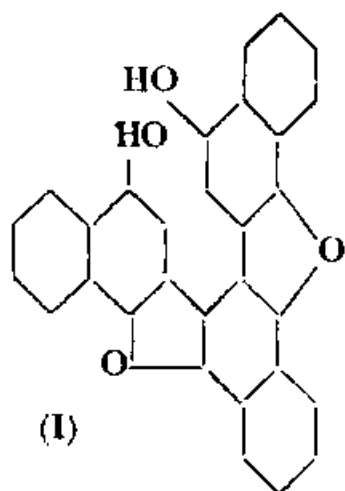
Entre temps Rosenbauer, Braun, Pummerer et Riegelbauer (6) ont décrit des produits de condensation entre deux molécules d' α -naphthoquinone, obtenus à l'aide de la pyridine comme catalyseur.

Etant donné l'actualité du problème de la condensation et de la polymérisation des quinones sous l'action de différents catalyseurs, nous tenons à signaler une méthode de polymérisation de l' α -naphthoquinone que nous avons observée au cours de nos essais susmentionnés.

Lorsqu'on ajoute à une solution d' α -naphthoquinone dans le nitrobenzène du chlorure d'aluminium vers 50°, il se forme rapidement un précipité faiblement teinté en gris-jaunâtre et constitué par de petites aiguilles microcristallines. Ce produit de transformation de l' α -naphthoquinone, insoluble dans les solvants organiques, et ne pouvant de ce fait pas être recristallisé, a toutes les propriétés du triaaphthobenzènetrioxyle II décrit par Erdtman.

Notre méthode permet de préparer cette substance rapidement en une seule opération et avec un rendement de 60 à 65 0/0 de la théorie, le mélange de substances que nous avons obtenu en suivant la méthode d'Erdtman, contenait essentiellement de la bisanhydrotrinaphthohydroquinone I dont le diacétate est soluble dans le nitrobenzène et cristallise en fines aiguilles soyeuses.

Le rendement, d'après cette méthode, en trinaphthobenzènetrioxyle insoluble était d'environ 7 0/0 seulement du poids des matières premières.



Dans une solution de 10 g. d' α -naphthoquinone dans 100 cm³ de nitrobenzène sec on introduit à 50° et en agitant 5 g. de chlorure d'aluminium anhydre par petites portions.

Il se forme rapidement un précipité microcristallin. On maintient encore pendant 1/2 heure à 55-60° puis on dilue par 50 cm³ d'alcool et isole le produit de la réaction.

Après du traitement par l'acide chlorhydrique dilué à l'ébullition, suivi d'une extraction par 200 cm³ de nitrobenzène bouillant, on obtient 5,8 g. (65 0/0 de la théorie) d'un produit exempt d'azote, légèrement teinté en gris jaunâtre, insoluble dans les solvants organiques, la quinoléine incluse, ne donnant pas de réaction colorée avec l'acide sulfurique concentré, insoluble dans la lessive de soude et ne donnant pas de cuve avec l'hydrosulfite alcalin. Le trinaphthobenzène-trioxyde préparé selon Erdtman a exactement les mêmes propriétés. Les deux substances charbonnent sans fondre et se dissolvent dans l'oléum à 20 0/0 en donnant des solutions vertes qui virent au violet au bain-marie.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Ch. MARSCHALK, Sur la constitution du corps de Russig, *Bulletin*, 1938, va paraître.
- (2) O. WITT et J. DEDICHEN, *Ber.*, 1897, 30, 2657.
- (3) S. BLUMENFELD et P. FAIRBLANDER, *Ber.*, 1897, 30, 2563.
- (4) R. PUMMERER et PRELL, *Ber.*, 1922, 55, 3105. — R. PUMMERER et G. HUPPMANN, *Ber.*, 1927, 60, 1442.
- (5) H. G. H. ERDTMAN, *Proc. Roy. Soc. London A*, 1903, 143, 240.
- (6) E. ROSENHAUER, P. BRAUN, R. PUMMERER et RIEGELHAUER, *Ber.*, 1937, 70, 2281.

(Service Scientifique des Etablissements Kühlmann.
Usine de Villers-Saint-Paul, Villers.)

N° 41. — Synthèse de dérivés aromatiques polynucléaires à structures linéaires; par Charles MARSCHALK.

(15.1.1938.)

Les méthodes qui avaient permis à l'auteur de passer de la série de l'anthracène à celle du pentacène linéaire (1) ont pu être appliquées aux benzologues des matières premières utilisées pour ces synthèses.

Il en résulte des substances qui, par analogie, sont considérées comme dérivés oxy-oxo du pentacène-, hexacène-, heptacène-, et octacène-linéaire, ces constitutions étant admises sous réserve d'une étude plus approfondie.

Dans nos travaux antérieurs (1), nous avons décrit trois méthodes de synthèse qui nous permirent de passer facilement de la série de l'anthracène à celle du pentacène linéaire (formule I).

1° Condensation à température élevée de l'anhydride phthalique avec la dihydroquinizarine en présence d'une très petite quantité de chlorure d'aluminium (5 0/0).

2° Condensation de la leucoquinizarine en milieu aqueux alcalin en présence d'hydrosulfite de sodium avec l'acide phthalaldéhydrique et cyclisation subséquente par un agent approprié (H₂SO₄ - Cl₃Al - SO₃HCl).

3° a) Condensation de l'anhydride dioxy-1.4-anthraquinone-dicarbonique-2.3 avec le benzène et ses dérivés selon Friedel et Crafts, suivie d'une cyclisation par l'acide phosphorique ou la chlorhydrine sulfurique.

b) Condensation en une seule phase du même anhydride avec l'hydroquinone en présence de chlorure d'aluminium et de sodium. L'application de ces méthodes, soit aux benzologues de la quinizarine, soit à ceux de l'acide phtalique ou phtaldéhydrique, permettait d'envisager par analogie la synthèse de dérivés oxy-oxo des « acènes » supérieurs, que nous nommerons provisoirement « hexacène » (II) « heptacène » (III) « octacène » (IV), etc. et éventuellement par réduction de ceux-ci, l'obtention des hydrocarbures fondamentaux.

A notre connaissance, toutes les tentatives entreprises jusqu'à présent dans le même but par d'autres auteurs ont échoué.

La présente note a le but de prendre date des résultats déjà acquis dans cette voie :

Par condensation de l'anhydride naphthalène dicarbonique-2.3 (2) selon (1°) avec la dihydroquinizarine, on obtient un dérivé oxy-oxo appartenant très probablement à la série du hexacène linéaire (II). Peu soluble en rouge bleuté dans le nitrobenzène. Cristaux orange orangé au microscope, montrant un reflet métallique vert à l'œil nu.

La solution sulfurique bleu verdâtre précipitée dans l'eau produit des flocons bordeaux insolubles dans les alcalis.

Des substances de la même série et présentant des propriétés analogues ont été obtenues selon (1°) par condensation de l'anhydride phtalique avec la leuco-dioxy-1.4-naphtacène-quinone (3), et selon (2°) à partir de la même substance et de l'acide phtaldéhydrique (cyclisation par $\text{Cl}_3\text{Al} + \text{ClNa}$). Nous avons constaté à cette occasion que notre méthode pour l'introduction de chaînes latérales dans le noyau anthraquinonique à l'aide d'aldéhydes et d'acides aldéhydes (4) peut être étendue avec succès aux dérivés oxyhydrilés correspondants de la série naphtacénique.

Par condensation de l'anhydride naphthalène-dicarbonique-2.3 avec la leuco-dioxy-1.4-naphtacène-quinone selon (1°) un dérivé appartenant vraisemblablement à la série du heptacène linéaire (III) a pu être préparé. Cristaux brun rouge au microscope de la quinoléine ou d'une grande quantité de nitrobenzène.

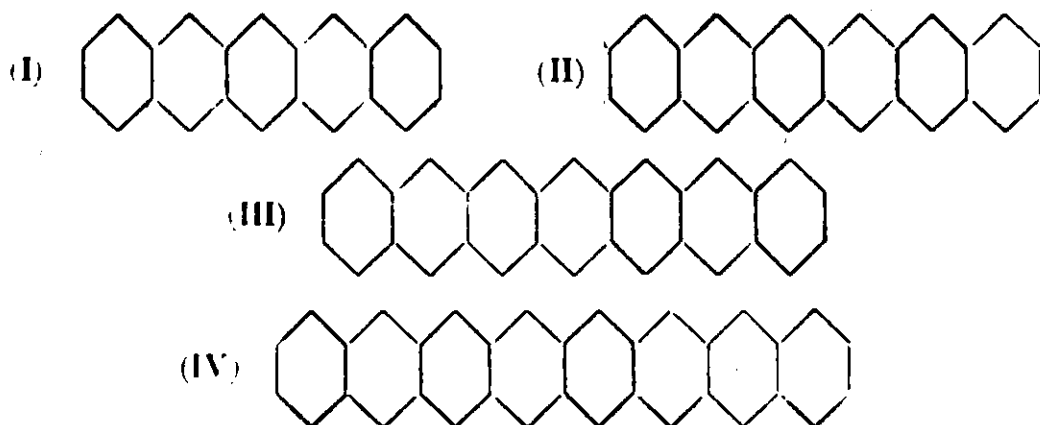
Reflets métalliques verts à l'œil nu.

La solution sulfurique vert bleu montre un spectre d'absorption très voisin de celui du dérivé de la dihydroquinizarine susmentionné; elle donne par précipitation sur glace des flocons brun rouge insolubles dans les alcalis. Sa solution nitrobenzénique est rouge bleuté.

L'anhydride dioxy-1.4-anthraquinone-dicarbonique-2.3 ne se prête pas bien aux condensations avec les dérivés polynucléaires, en raison de sa sensibilité, par contre l'anhydride anthraquinone-dicarbonique-2.3 (5) se laisse condenser selon (1°) avec la leucoquinizarine donnant une substance que nous considérons également comme un dérivé du heptacène linéaire (III).

Elle est insoluble dans les alcalis, peu soluble dans le nitrobenzène bouillant avec une couleur violet bien ; elle en cristallise en prismes microscopiques brun violacé. De sa solution sulfurique bleu vert, elle précipite sur glace en flocons bordeaux brun.

Des substances qui sont très vraisemblablement des dérivés oxy-oxo de l'octacène linéaire (IV) ont été obtenues par condensation des anhydrides anthracène et anthraquinone dicarboniques-2,3 avec la leuco-dioxy-1.4-naphtacène-quinone selon (1°).



La substance dérivée du premier anhydride, insoluble dans les alcalis et les solvants habituels a pu être cristallisée avec peine d'une très grande quantité de l'eutectique diphényle-diphényloxyde bouillant (solution violet bleu). Poudre cristalline mordorée, au microscope cristaux brun violacé. Solution sulfurique verte donnant des flocons bordeaux sur glace.

Le produit de condensation dérivé de l'acide anthraquinone-dicarbonique-2.3 a des propriétés analogues. Cristallisé du même solvant (solution bleu violacé, fluorescence rouge) il forme une poudre cristalline bronzée, aiguilles brunes au microscope.

De sa solution sulfurique vert bleu, on obtient des flocons brun rouge par dilution.

L'anhydride pyromellique employé déjà par Philippi et ses collaborateurs (6) ainsi que par Mills et Mills (7) pour des synthèses pentacéniques, se laisse condenser avec la dihydroquinizarine selon (1°) en donnant une substance très peu soluble dans le nitrobenzène (solution rouge violet) cristallisant de ce solvant en petits cristaux à reflets brun violacé. Contrairement aux substances déjà énumérées, celle-ci est facilement soluble dans les carbonates alcalins avec une coloration bleue. Nous supposons que l'anhydride pyromellique n'a condensé qu'avec une seule molécule de dihydroquinizarine, sa constitution est encore à l'étude. Sa solution sulfurique est bleu verdâtre montrant un spectre typique. Par dilution, on obtient des flocons brun orangé.

La condensation de l'anhydride anthraquinone dicarbonique-2.3 avec l'hydroquinone en présence de chlorure d'aluminium selon (1°) ou (3°) aboutit à une substance que nous considérons comme 6.7-phthaloyl-quinizarine. Prismes orangés du xylène, solution sulfurique rouge violacé, sulfoborique rouge bleuté sans fluorescence,

pectre semblable à celui de la quinizarine, mais décalé vers le rouge. Insoluble dans la soude diluée, donnant une cuve avec l'hyposulfite.

Des recherches ultérieures décideront dans quelle mesure les substances mentionnées en dernier lieu sont aptes à conduire sous forme de leurs produits de réduction, et par l'application des mêmes méthodes de synthèse, à des substances appartenant à des séries d'« acènes » encore plus élevées.

Les constitutions des nouvelles substances qui, malgré leur très grande vraisemblance, ne sont admises pour l'instant qu'à titre d'hypothèse, feront à l'avenir l'objet d'un examen approfondi. Nous en ferons connaître les résultats en temps utile, ainsi que les détails expérimentaux concernant la préparation de ces substances.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) C. MARSCHALK, E. KONIG et N. OUROUSOFF, *Bull.* (5), 1936, 3, 1569-1571. — C. MARSCHALK, *Bull.* (5), 1936, 3, 2155; *Bull.* (5), 1937, 4, 184; *Bull.* (5), 1937, 4, 1381, 1535.
- (2) H. WALDMANN et H. MATHIOWETZ. *Ber.*, 1931, 64, 1716.
- (3) H. WALDMANN et H. MATHIOWETZ, *loc. cit.*, p. 1720-1721.
- (4) Voir 1^o, *Bull.* (5), 1936, 3, 1545.
- (5) A. FAIRBOURNE, *J. Chem. Soc.*, 1921, 119, 1579.
- (6) E. PHILIPPI, *Monatsh.*, 1911, 32, 651.
- (7) W. H. MILLS et H. MILLS, *J. Chem. Soc.*, 1914, 101, 2194.

(Service Scientifique des Etablissements Kuhlmann.
Usine de Villers-Saint-Paul (Oise).

N° 42. — Perfectionnement à la technique de formation des figures de Hartley. Mode opératoire; par MM. Charles DUFRAISSE et Jean HOUPILLART.

(3.1.1938.)

Détails opératoires pour la mise en œuvre de la méthode de correction des figures de Hartley, dont les auteurs ont donné et discuté récemment le principe.

Ainsi modifiées, les figures de Hartley permettent de résoudre, avec une extrême commodité, la plupart des problèmes de spectrographie, ou le coefficient d'extinction n'a pas à intervenir pour sa valeur numérique en elle-même.

En particulier, on peut faire une identification précise en une demi-heure au total, et, le plus souvent, sur une quantité de matière n'excédant pas le demi-milligramme.

De nombreux problèmes chimiques, impliquant la spectrophotométrie de corps absorbants peuvent être résolus sans qu'il soit nécessaire de passer par les valeurs numériques des coefficients d'absorption. C'est le cas fréquent, par exemple, où les données

spectrales doivent servir, non pas à fournir des chiffres pour calculs, mais simplement à repérer des bandes ou bien à donner idée du faciès général. En pareille occurrence, toute méthode permettant les opérations en vue, sans calcul de coefficient, ne conviendra pas moins que l'autre; elle sera même préférable, si elle est plus rapide tout en restant aussi précise.

Ayant eu justement à effectuer de nombreuses déterminations de ce genre pour nos études sur les corps formant des oxydes dissociables, nous avons pensé qu'il serait commode à cet effet d'utiliser les figures de Hartley.

On sait que cet auteur juxtaposait sur une même plaque une série de photographies du spectre, prises sous des épaisseurs progressivement variables du milieu absorbant (1). L'ensemble des parties ombrées dessinait des bandes, dont la hauteur croissait avec l'intensité du pouvoir absorbant; il en résultait un enregistrement très représentatif des caractéristiques du spectre d'absorption (*fig. 1*). Il a paru juste de désigner ce genre de spectrogramme du nom de « figures de Hartley ».



Fig. 1.

Spectre d'absorption du diphenylanthracène, en solution à 0,2 g. par litre dans le chloroforme, effectué par la méthode originale de Hartley. L'épaisseur de la cuve varie d'une bande à l'autre de 25/100 de millimètre.

A part d'assez rares exceptions, cette représentation des spectres était presque tombée dans l'oubli, tout au moins quant à son utilisation pratique, jusqu'au moment où ont été créés [Andant et Jobin et Yvon (3)] des dispositifs automatiques, bien plus commodes que le primitif. Une autre raison qui justifie le renouveau d'intérêt que nous paraît mériter l'idée de Hartley est la réalisation de l'émission continue de grande fréquence par la lampe à hydrogène, qui permet d'étendre la méthode à la région ultra-violette.

Cependant, malgré leurs avantages de simplicité, les figures de Hartley ont de sérieux défauts. Le plus marquant tient à ce que l'enregistrement est entaché de la somme de toutes les imperfections dues aux irrégularités d'émission de la source, aux variations avec la fréquence, du pouvoir dispersif de l'appareil et enfin au

égaliés des pouvoirs absorbants du solvant et aussi de l'optique de l'appareil. Il résulte de là des déformations susceptibles de rompre sur les hauteurs relatives des maxima et minima et, plus grave encore, comme nous l'avons montré (4), sur la position même des bandes, sans parler de la gêne qu'occasionne à la lecture d'un cliché la présence de « surcharges » trop voyantes telles que raies intenses d'émission de la source ou bandes d'absorption du solvant (fig. 2).

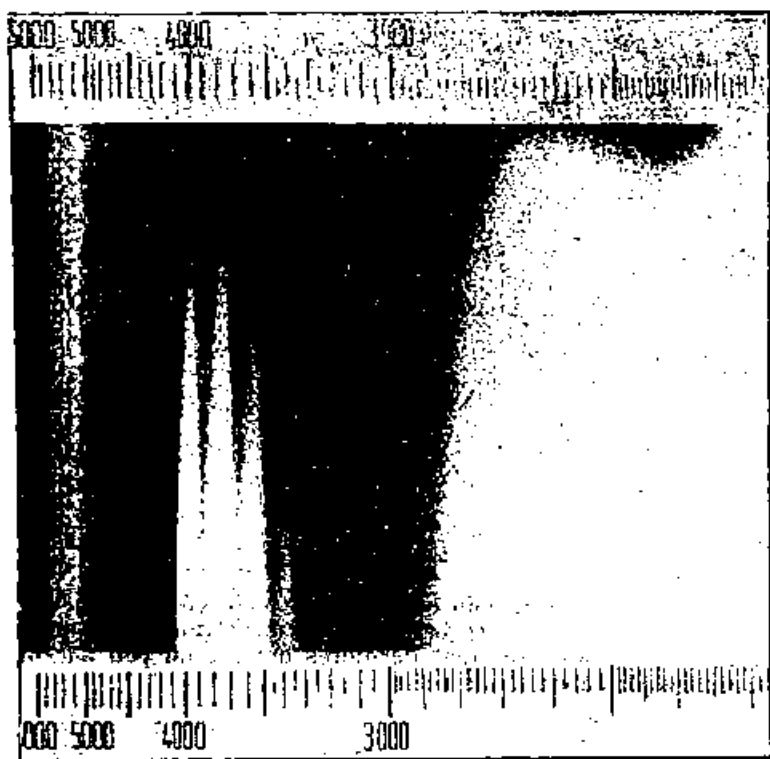


Fig. 2.

Négatif solvant-produit. — Négatif à corriger du spectre de la solution du produit à étudier (phénylanthracène) dans le solvant enregistré fig. 3.

Un autre défaut, certes moins fâcheux, mais susceptible de gêner quand même l'utilisation de la méthode, est l'absence de relations simples entre les hauteurs des bandes correspondantes dans l'enregistrement de Hartley et dans la courbe ordinaire des coefficients d'extinction. Assurément, la hauteur des bandes de Hartley est fonction de l'intensité du pouvoir absorbant, mais il survient entre les deux grandeurs les complications conjuguées des irrégularités ci-dessus mentionnées et des lois du noircissement de la plaque photographique. La comparaison entre les modes de représentation en est quelque peu troublée.

Nous avons fait connaître et discuté le principe d'une méthode photographique de correction qui pallie, dans une certaine mesure, deux inconvénients (4). Nous nous proposons maintenant de donner quelques détails sur les conditions d'emploi de notre méthode, sur sa technique et enfin sur ses applications.

Résumons, tout d'abord, l'essentiel de l'innovation. Soit le

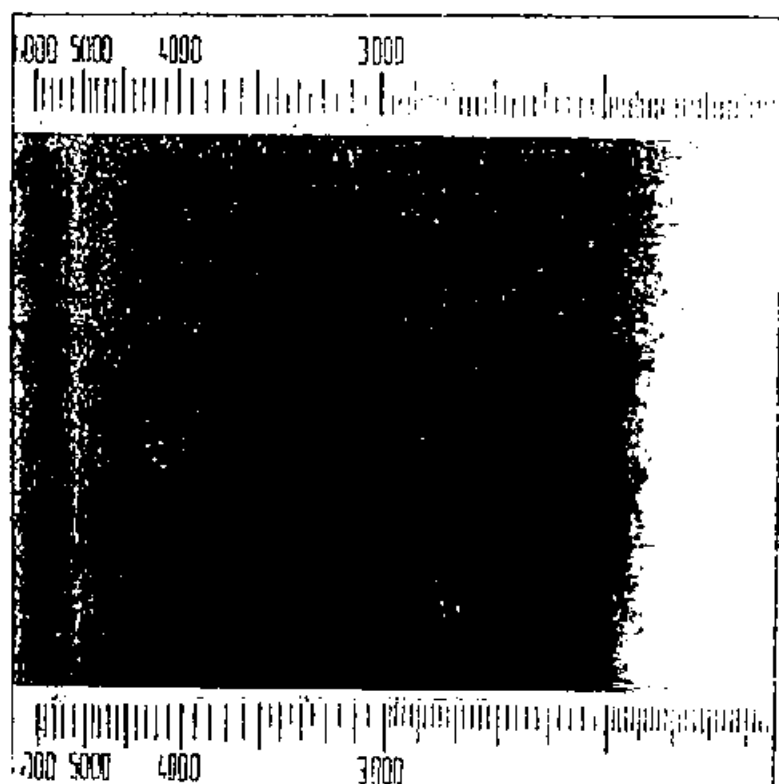


Fig. 3.

Négatif solvant. — Négatif du spectre du solvant seul (chloroforme), montrant les défauts de l'enregistrement dus aux pouvoirs absorbants propres du solvant et de l'optique de l'appareil, ainsi qu'aux imperfections de la source (ces dernières ont été un peu accentuées artificiellement pour être rendues plus apparentes.)

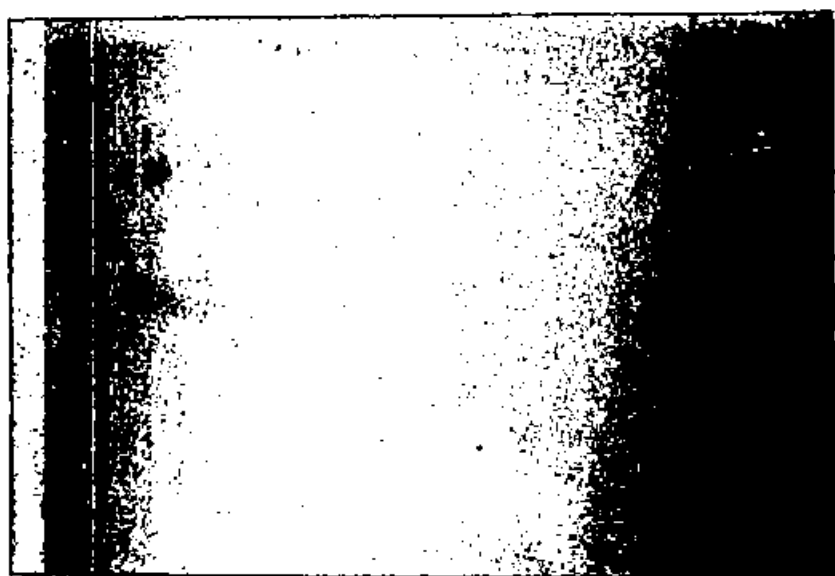


Fig. 4.

Positif correcteur. — Positif du spectre du solvant seul; la superposition des plaques correspondant aux fig. 3 et 4 forme un doublet dont le noircissement est uniforme.



Fig. 5.

Négatif compensé. — Doublet formé par la superposition des clichés 1 et 2, c'est-à-dire « positif correcteur » et « négatif solvant-produit » à corriger.



Fig. 6.

Positif corrigé. — Titrage positif du doublet « négatif compensé » de la figure 5 ne laissant plus voir que les caractéristiques du produit étudié.

Observations : 1°) La variation de l'épaisseur de la cuve a lieu dans le sens de la diminution avec les ordonnées croissantes.

2°) Voir dans le texte l'explication de la forme arquée qui limite le spectre à droite d'une manière anormale en apparence.

néгатif brut à corriger d'une figure de Hartley, par exemple celle du diphénylanthracène (*fig. 2*), obtenu à la lampe à hydrogène (Chalonge et Lambrey modèle Dunoyer). Les défauts de cet enregistrement, déjà très apparents sur le cliché lui-même, ressortent mieux d'un deuxième cliché titré dans les mêmes conditions que le premier, mais en l'absence de diphénylanthracène; on y voit, entre autres (*fig. 3*), des raies dues aux discontinuités de rayonnement de la source, et une large bande correspondant au spectre d'absorption du solvant, le chloroforme. Cette épreuve, que nous appellerons « négatif solvant », réunit toutes les impressions parasites que nous nous proposons d'éliminer, car il contient toutes les singularités de l'enregistrement qui sont étrangères aux propriétés spectrales du corps étudié. Tirons-en un diapositif « positif solvant » (*fig. 4*), avec les précautions techniques voulues pour que les gradations de noircissement du négatif s'y trouvent exactement inversées: dans ces conditions, les deux épreuves superposées ne laissent voir par transparence qu'une plage grise uniforme, sans trace des inégalités de noircissement que montre chacune d'elles examinée à part. Le positif solvant a donc la propriété de neutraliser, en les remplaçant par un voile homogène, les irrégularités indésirables; il jouit ainsi d'un véritable pouvoir correcteur vis-à-vis de tout enregistrement effectué dans les mêmes conditions expérimentales, en particulier vis-à-vis du négatif brut à corriger et que nous appellerons « négatif solvant-produit ». Appliquons en effet sur ce « négatif solvant-produit » le correcteur « positif-solvant », de manière à faire exactement coïncider les points correspondants des deux épreuves, nous obtenons un doublet dont la (*fig. 5*) montre l'apparence. La copie positive (*fig. 6*), de ce doublet constitue le nouvel enregistrement rectifié, que nous proposons pour remplacer l'ancienne présentation (*fig. 1*) des figures de Hartley.

La correction, il importe de le remarquer, n'a pas seulement pour effet d'améliorer l'aspect des figures de Hartley, elle en change complètement le caractère et la signification. Il est même assez difficile, sans passer par les calculs auxquels nous nous sommes livrés à cette occasion (4), de se rendre un compte exact de ce que sont les transformations opérées par l'intervention du cliché correcteur. Nous avons établi que le noircissement, en chaque point positif corrigé, répondait à la relation :

$$k\Delta = x.c.d.\gamma$$

où Δ représente le chiffre brut fourni par la mesure densitométrique du noircissement, k la constante de conversion d'unités, x le coefficient d'absorption du produit pour la longueur d'onde envisagée, c la concentration de la solution, d son épaisseur et enfin γ le facteur de contraste du tirage photographique. Par suite, la nouvelle figuration ne dépend que des constantes spectrales du produit étudié et des constantes du tirage photographique; contrairement à l'ancienne figuration, elle est indépendante des diverses irrégularités provenant de l'émission de la source, de la

dispersion du spectrographe et enfin du pouvoir absorbant de l'optique et du solvant.

Un changement aussi radical dans la nature des images n'est pas sans entraîner des répercussions de divers ordres. Il peut aller parfois jusqu'à déterminer des variations dans les hauteurs des bandes et même un déplacement plus ou moins accentué des maxima et minima dans l'échelle des fréquences, donc dans la position des bandes (cf. 4). Il a surtout pour résultat de modifier, d'ailleurs en les simplifiant beaucoup, les relations entre les figures de Hartley et les caractéristiques spectrales du corps étudié.

Remarquons tout d'abord que l'image se déploie entre deux axes de coordonnées rectangulaires, dont l'un (sens des ordonnées) correspond aux variations d'épaisseurs de la solution (proportionnalité directe ^(*)) et l'autre (sens des abscisses) à l'échelle des rayonnements; mais pour cette dernière, par suite de la dispersion compliquée du spectrographe à prisme, il n'y a pas de relation simple entre les valeurs des abscisses et l'une quelconque des manières de chiffrer le rayonnement (fréquence, nombre d'ondes ou longueur d'onde).

Si nous tirons, maintenant, de l'équation I, l'expression II :

$$x = \frac{l k \Delta}{d c \gamma}, \quad \text{II}$$

celle-ci nous permet, pour chaque sorte de rayonnement, de déterminer le coefficient d'absorption, x , par une seule mesure densitométrique, Δ , simplement complétée par repérage sur les coordonnées, du point considéré, mais sans égard à aucune influence étrangère à celle du produit (on suppose k et γ connus). Le positif corrigé se suffit à lui-même pour la détermination des coefficients d'absorption, sans qu'il soit besoin d'aucun renseignement sur les conditions expérimentales de l'enregistrement.

Cette propriété singulière peut être mise en évidence sous deux formes différentes, mais également suggestives.

Si l'on relève les noircissements pour une épaisseur constante, d , de corps absorbant, c'est-à-dire suivant une parallèle à l'axe des abscisses, il y a proportionnalité simple avec les coefficients d'absorption :

$$x = n \Delta, \quad n = \text{étant une constante.}$$

Par suite, en portant ces valeurs en ordonnées, on obtient une famille de diagrammes, dont chacun, au facteur constant près, $1/n$, est la reproduction de la courbe ordinaire des coefficients d'absorption : $\Delta = \frac{1}{n} x$.

On peut aussi considérer les noircissements constants : $x = m \frac{1}{d}$, m étant une constante. Leur lieu dessine une famille de courbes

(*) Dans notre présentation habituelle, par exemple figure 6, l'origine des épaisseurs d se trouve en haut de la figure.

dont les ordonnées sont, à un facteur constant près, m , les inverses des coefficients d'absorption : $d = m \frac{1}{x}$. L'une de ces courbes est particulièrement intéressante du point de vue pratique, parce qu'elle est directement perceptible sur le positif corrigé, c'est celle du seuil de noircissement : cette courbe n'est autre que le contour des plages ombrées. Si on l'examine retournée dans le sens des épaisseurs décroissantes de la cuve, comme dans la figure 6 où l'épaisseur d nulle est en haut, elle forme un diagramme dont les ondulations sont de même signe que celles de la courbe ordinaire des coefficients d'absorption, les maxima et minima des deux coïncidant strictement, tout au moins quant à leur position dans l'échelle des fréquences. Ce contour du noircissement permet donc le repérage exact des bandes d'absorption : comme il donne par ailleurs une image fidèle du faciès général du spectre, il est appelé à rendre les mêmes services que les courbes de coefficients d'absorption, avec l'avantage de se dessiner automatiquement par des opérations photographiques élémentaires.

Il est à peine besoin de spécifier que ces raisonnements et leurs conclusions ne sont valables à ce degré de précision qu'autant que la correction ait elle-même atteint un état de perfection suffisamment élevé. Il faut, en particulier, que, dans les divers tirages (*), le facteur de contraste, γ , remplisse certaines conditions bien déterminées, l'une d'elles étant la constance en tous points de la plaque. Or, il y a ici deux causes principales de variations d'un point à l'autre pour γ , ce sont, d'une part, les inégalités extrêmes d'éclairement et, d'autre part, les changements de fréquence de la lumière incidente, lors de l'impression initiale dans le spectrographe.

D'une part, en effet, le coefficient de la formule bien connue du noircissement :

$$D = A + \gamma \log E$$

n'est constant qu'entre certaines limites d'éclairement, ou, suivant le langage technique, quand il y a exposition normale. Il varie au contraire dans les cas de surexposition ou de sousexposition : c'est ce qui a lieu respectivement dans les plages très foncées et très claires, les premières étant surexposées et les secondes sous-exposées,

D'autre part, Fabry et Buisson (5) ont démontré que γ variait avec la fréquence dans l'ultraviolet, parfois de manière considérable.

Pour toute région où γ n'a pas sa valeur dans l'exposition normale, la relation entre le noircissement et le coefficient d'absorption du corps n'est plus de la forme définie par l'équation 1. En pareil cas, la correction est imparfaite et laisse persister des traces plus ou moins accentuées des parasites qui auraient dû être supprimés.

(*) Il ne saurait être question ici que des tirages sur plaques transparentes ; les tirages sur papier obéissent à d'autres lois et n'ont pas à être envisagés.

C'est ce que l'on voit sur la (*fig. 7*), où un groupe de raies intenses de l'hydrogène et spécialement l'une d'elles (4860 Å) n'ont pu être entièrement effacées, parce qu'elles sont dans une bande d'absorption et, par suite, traversent des régions de sur- et de sousexposition suivant l'épaisseur de la cuve absorbante.

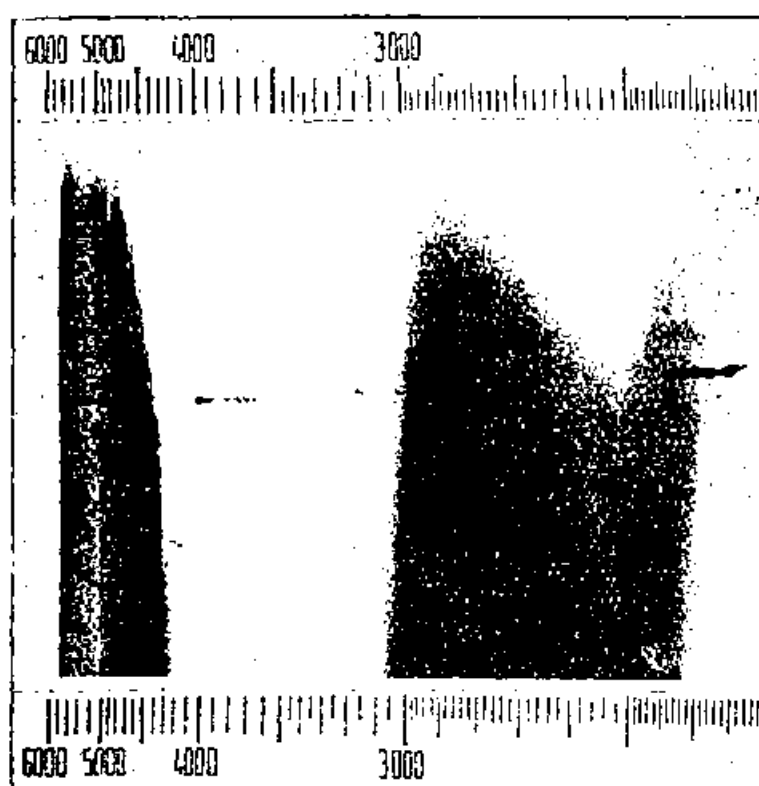


Fig. 7.

Epreuve montrant que la correction est insuffisante dans le cas de surexposition et de sousexposition. Les deux phénomènes inverses se produisent simultanément, par exemple pour les raies d'émission trop intenses de la source, quand elles sont situées au niveau d'une bande d'absorption. La raie, par exemple 4860 Å, traverse successivement une région de surexposition et une autre de sousexposition, séparées par une mince région d'exposition normale : c'est pourquoi elle se marque en clair ou en sombre suivant la place, alors qu'elle ne devrait pas apparaître du tout.

La même raison explique la forme arquée, anormale, qui termine les bandes dans les régions où le pouvoir absorbant propre du solvant met toute la fin du spectre en sousexposition (*fig. 6*). Impuissante à rétablir le noircissement qui devrait revenir au produit étudié, la correction tend alors surtout à annuler tout l'enregistrement. Comme le phénomène s'accroît avec l'épaisseur du liquide, le noircissement va en rétrogradant sur les figures dans le sens des épaisseurs croissantes de la solution, c'est-à-dire vers le bas dans la (*fig. 6*), ce qui serait une anomalie si la cause n'en était pas connue.

Dans les régions où se produisent d'aussi forts écarts, les enregistrements ne sont pas utilisables et l'on doit les refaire en changeant les conditions, avant tout la source lumineuse ou le solvant.

Sans aller jusqu'à ces perturbations extrêmes, quand les surfaces sont simplement mal irradiées, par insuffisance ou par excès, les

mesures de pouvoir absorbant sont possibles, à la condition cependant de faire une correction spéciale en chaque point. Ceci n'est réalisable que par plusieurs enregistrements, en nombre d'autant plus élevé que les variations du coefficient d'absorption ont une plus grande amplitude. Mais alors, pour atteindre une grandeur, le coefficient d'absorption, dont notre méthode n'a nul besoin, on perdrait le bénéfice bien plus important de la simplicité. Le mieux est dès lors de se contenter d'un redressement approximatif, non sans remarquer cependant que, même là où elle est insuffisante, la correction, se faisant toujours dans le sens voulu, apporte une amélioration incontestable à l'apparence des spectres et, par suite, à la commodité de leur interprétation. Au reste, on peut le plus souvent s'arranger pour que la partie intéressante du cliché soit convenablement corrigée ; ce sera d'autant plus facile que les différences à rectifier seront moindres.

Nous considérons, toutefois, comme réalisable de baser sur le principe de notre procédé de correction une méthode pratique de mesure des coefficients d'absorption. Mais cette étude là est indépendante de celle qui fait l'objet du présent travail. Nous nous sommes contenté, pour le moment, de nous assurer, sur l'un de nos clichés (tétraphénylnaphtacène), que les mesures de densité donnaient effectivement une courbe de coefficients d'absorption, dont les écarts avec les graphiques établis par les méthodes classiques n'excédaient pas les limites à prévoir d'après les considérations précédentes.

Mais la détermination de la courbe des coefficients d'absorption n'est pas, et de beaucoup, le résultat le plus intéressant que l'on puisse espérer de la méthode par les figures de Hartley. Nous y voyons, entre autres, un procédé très sûr et rapide pour résoudre le problème de l'identification des corps organiques.

Dans ces cas, on peut le plus souvent se contenter du négatif « solvant-produit » et le résultat est obtenu en un temps qui n'excède pas une demi-heure. Ce temps est compté pour les opérations suivantes : mise en solution de titre connu du produit à étudier, enregistrement du spectre, développement, fixage, lavage sommaire et égouttage de la plaque, et enfin repérage des bandes. Cette dernière opération peut être effectuée, avec le comparateur, sur le cliché humide, la gélatine fixée au verre ne subissant pas de déformation lorsqu'elle est mouillée.

En un temps à peine plus long, on pourra enregistrer symétriquement sur la plaque les spectres des deux produits à comparer [voir (4)].

D'autre part, la mesure n'exige qu'une quantité insignifiante de produit, soit environ un demi-milligramme pour la capacité, 5 cm³, de la cuve et la concentration, généralement suffisante, de 0,1 g. par litre.

Technique.

L'appareil se compose d'un petit spectrographe à optique de quartz, qui enregistre les spectres sur une plaque 4,5 × 10,7 cm. montée verticalement sur un chariot se déplaçant d'un mouvement

continu vertical, de bas en haut, à la vitesse de 1 cm. par minute. Le spectre, rendu plan par un système de lentilles, se forme sur la couche sensible. Sa hauteur est délimitée par une fente horizontale située à peu de distance, en avant de l'émulsion, dite fente de plaque et dont l'ouverture détermine la quantité de lumière reçue par la plaque.

Le faisceau lumineux issu de la source traverse un système de 2 objectifs qui le concentrent sur la fente d'entrée. Entre ces objectifs, le faisceau est sensiblement parallèle : c'est là que l'on place la cuve contenant le produit étudié. Cette cuve permet de faire varier d'une manière continue l'épaisseur de la matière absorbante, traversée par la lumière, de 0 à 10 mm. A cet effet, l'une des lames de quartz qui l'obturent de part et d'autre est montée à l'extrémité d'un tube fileté qui se visse dans l'armature. Le tube porte une couronne dentée qui sert à relier son mouvement à celui du chariot porte-plaque. La liaison mécanique comprend un système d'engrenages destiné à changer le rapport des vitesses des deux mouvements. Celui de la plaque ne varie pas : il lui est transmis d'un moteur synchrone par des réducteurs de vitesse fixes. Celui de la cuve est tel qu'il permet d'enregistrer un spectre complet (variation d'épaisseur du liquide traversé : 0 à 10 mm.), soit dans toute la longueur de la plaque, soit dans la moitié, soit dans le quart, ce qui est analogue au résultat obtenu en faisant varier l'échelle des ordonnées d'une courbe sur laquelle on voudrait réduire l'amplitude des oscillations. De plus, le mouvement peut être communiqué à la cuve par l'intermédiaire de 1 ou 2 pignons dentés : le sens de son mouvement pouvant ainsi être inversé, il sera facile d'obtenir deux spectres disposés symétriquement ce qui facilitera grandement les comparaisons et identifications.

Les sources lumineuses utilisées sont : une lampe à filament métallique survoltée qui donne un spectre continu de 6.000 à 3.500 Å ou une lampe à hydrogène Chalonge et Lambrey dont l'émission continue s'étend à 4.500 Å à 2.100 Å. Dans la pratique, il est difficile d'effectuer les mesures d'absorption au-dessous de 2.400 Å, par suite de la forte diminution de sensibilité et de contraste des émulsions courantes par rapport à ces radiations.

Il convient de maintenir solidement les lampes, afin d'éviter de trop fréquents réglages. On les disposera comme il suit : le tube à hydrogène sera placé directement dans le prolongement de l'axe optique du spectrographe, les autres sources à droite et à gauche, un peu en avant du premier objectif. Pour l'emploi des lampes latérales, on ajoute, à l'avant du spectrographe, un prisme à réflexion totale en quartz. Ce dispositif permet de passer instantanément d'un mode d'éclairage à un autre.

Avant de commencer une série de mesures, on vérifiera le bon fonctionnement de l'appareil. A cet effet, on s'assurera d'abord que la fente d'entrée est parfaitement propre et que les engrenages fonctionnent sans à-coups, tout en ne présentant qu'un jeu très léger. On veillera, ensuite, à ce que les glaces de la cuve soient bien parallèles, ce qu'il est facile de constater par les larges franges d'interférence apparaissant au moment du contact des deux faces

internes quand on visse la cuve à fond. De plus, la glace mobile doit être exactement normale à l'axe, sans quoi le faisceau émergent décrit un cône à chaque révolution, d'où résultent des variations d'intensités sur la fente d'entrée et, par suite, des cannelures sur l'enregistrement. Pour éviter ce défaut, on s'assure que l'image de la source ne se déplace pas sur la fente d'entrée pendant la rotation du fond de la cuve.

On procédera alors au réglage, très simple, de l'appareil : on déterminera par tâtonnements l'ouverture de fente de plaque (ne pas dépasser 1 mm.) pour laquelle l'émulsion est correctement éclairée la fente d'entrée ayant 2 à 4/100 mm. On mettra en action le train d'engrenages qui donne le rapport voulu entre la variation d'épaisseur de la cuve et la translation de la plaque. L'appareil est prêt à fonctionner : on place le liquide à étudier dans la cuve, dont on ramène le tambour au zéro, après avoir chassé les bulles d'air. Le chariot qui a reçu un châssis porte-plaque garni est placé à sa position de départ. Après avoir allumé la lampe, et attendu quelques minutes pour que son régime normal soit établi, on met en marche le moteur et, en même temps, on ouvre l'obturateur situé devant la fente d'entrée. Lorsque le spectre est terminé, on ferme l'obturateur et on arrête le mouvement. Pour pouvoir effectuer la correction dont il est question ci-dessus, il faut posséder un enregistrement effectué dans les mêmes conditions que le premier, mais avec le solvant seul, soit sur la même plaque, soit sur une plaque de la même boîte, en ayant soin de ne toucher à aucun des réglages de l'appareil.

Le développement des plaques sera effectué dans un révélateur au génol-hydroquinone, puis on procèdera au fixage et au lavage. Le « négatif solvant » une fois sec sera copié par contact sur une plaque diapositive pour projection tons noirs. La copie sera correcte lorsque, par superposition avec le négatif, dont elle est tirée, l'ensemble présente un gris uniforme. La théorie de la condition nécessaire pour obtenir ce résultat a déjà été discutée (4) : il faut que le facteur de contraste γ soit égal à 1. En pratique, on pourra, soit faire des mesures sensitométriques sur l'émulsion utilisée, soit opérer par tâtonnements, en faisant varier le temps de pose et le temps de développement dans la copie, jusqu'à l'obtention d'une densité uniforme par superposition avec le négatif.

Il reste deux opérations à effectuer pour obtenir un résultat complet :

1° *Le repérage des bandes.* — En général il peut être effectué sur le « négatif solvant produit » seul, ce qui est plus commode. Mais quand on soupçonne que la correction peut déplacer les bandes, il faut opérer avec le doublet corrigé. On place la plaque ou le doublet sur la platine d'un comparateur spécial gradué en longueur d'onde. On contrôle à la fois l'exactitude du réglage et celle de la graduation par pointés des raies du mercure. L'appareil comportant une lunette de visée grossissante, le contraste apparent des images est diminué, par rapport à la vision directe, si bien que des bandes peu intenses peuvent devenir difficilement repérables. Pour celles-ci, on met à profit les propriétés du tirage par contact,

ou mieux par agrandissement du négatif, sur un papier à grands contrastes, opération qui fait apparaître très nettement les bandes faibles. On procèdera donc au tirage, après avoir tracé sur la gélatine du cliché, quelques traits fins parallèles à l'axe des ordonnées au voisinage du sommet de la bande à repérer; les repères sont bien visibles dans le comparateur: on détermine leur position sur l'échelle des longueurs d'onde. Ils sont naturellement reproduits par la copie sur papier, en même temps que la bande à repérer. La position du maximum d'absorption est évaluée par interpolation entre les deux traits qui encadrent le sommet.

2° *La copie positive sur papier.* — On l'effectue en vue de la présentation du facies général du spectre corrigé, ainsi que pour la reproduction dans les mémoires. On procèdera d'abord à la confection du doublet « négatif solvant-produit + positif correcteur ». Pour cela il faut appliquer les 2 plaques l'une sur l'autre, gélatine contre gélatine, en faisant coïncider les points de mêmes coordonnées λ et d . On amènera donc le début des deux figures (lignes de $d=0$) à se recouvrir, puis à l'aide des raies du spectre de la lampe à hydrogène ou du spectre de référence au mercure, on amènera la coïncidence exacte des longueurs d'onde. L'opération est très précise, car les raies très fines disparaissent complètement lors du recouvrement, si le positif satisfait bien aux conditions qui le délinissent.

Les plaques seront maintenues en position par des pinces ou des bandes de papier gommé, puis on fera la copie positive, du doublet, par contact ou agrandissement sur papier. Pour conserver aux figures un sens correct, il faudra orienter la gélatine du négatif « solvant-produit » vers le papier à impressionner lors du tirage par contact, ou vers la lentille de l'agrandisseur lorsqu'on utilise cet appareil.

Le positif sur papier pourra servir, en même temps, à repérer les bandes, toutefois d'une manière un peu moins précise que par le comparateur. A cet effet, on confectionne des échelles de longueurs d'onde obtenues par photographie d'une échelle dessinée de grandes dimensions, et que l'on amène après réduction ou agrandissement à correspondre aux copies sur papier. Ces échelles sont collées de part et d'autre de l'image (fig. 6); elles permettent au lecteur de vérifier lui-même les positions des bandes en pointant avec une règle les maxima et minima d'absorption.

La confection des échelles ainsi que leur mise en place seront facilitées si la copie positive porte un spectre de repérage (spectre de l'arc au mercure). On obtiendra ce résultat si l'une des plaques constituant le doublet porte ce spectre. En pratique, seul un spectre de référence enregistré sur le positif correcteur sera reproductible, parce que les raies y apparaissent en blanc sur noir, c'est-à-dire qu'elles se détacheront en noir sur le fond blanc des copies positives. En conséquence, c'est sur le « négatif solvant seul » que devra être enregistré le spectre de référence. Toutefois, dans le cas où la source lumineuse utilisée pour le spectre d'absorption n'a pas de raies caractéristiques permettant la mise en coïncidence exacte des 2 plaques du doublet solvant-produit + positif correc-

teur, le « négatif solvant-produit » devra également porter un spectre de référence. Il faut alors prendre la précaution de faire ce dernier un peu moins large que celui de la plaque correctrice, sans quoi l'effet de correction se produisant sur les raies de ce spectre les effacerait complètement. Au contraire, quand les deux spectres sont de largeurs inégales, la partie débordante persiste et peut servir à prendre des repères de longueurs d'onde.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) HARTLEY, *J. Chem. Soc.*, 1881, 39, 158.
- (2) ANDANT, *Revue d'Optique théorique et instrumentale*, 1930, 9, 315.
- (3) A. JOSIN et YVON, *Revue d'Optique théorique et instrumentale*, 1936, 15, 19.
- (4) Ch. DUFRAISSE et J. HOUPILLAUT, *Revue d'Optique théorique et instrumentale*, 1937, 16, 321.
- (5) H. BUISSON et Ch. FABRY, *Revue d'Optique théorique et instrumentale*, 1924, 3, 1.

Paris, Collège de France, Laboratoire de Chimie Organique

N° 43. — Étude spectrographique et chimique de quelques terpènes aliphatiques. — III. Alloocimène et produits d'hydrogénation; par MM. G. DUPONT, R. DULOU, V. DESREUX (*) et R. PICOUX.

(11.1.1938).

L'alloocimène est obtenu en abondance, aujourd'hui par pyrolyse du pinène. Les auteurs précisent les meilleures conditions d'obtention (rendement 30 0/0); ils montrent l'homogénéité du produit puis ils confirment la formule par l'étude critique du spectre Raman, des produits d'ozonisation et de ceux d'hydrogénation: l'alloocimène est un diméthyl-2,6-octatriène-2,4,6.

Les auteurs montrent que le seul procédé d'hydrogénation conduisant à un produit homogène paraît être l'action du sodammonium. La fixation de H_2 se fait d'abord en 2,7 sur les carbones extrêmes des 3 doubles liaisons conjuguées (diméthyl-2,6-octadiène-3,5) puis une nouvelle fixation de H_2 se fait sur les carbones 3,6 conduisant finalement à un mélange des deux isomères cis et trans du diméthyl-2,6-octène-4.

Le sodium et l'alcool conduisant à une réaction plus complexe (fixation d'hydrogène partiellement en 2,7, partiellement en 4,7), donnant naissance à un mélange de proportions égales de diméthyl-2,6-octadiène 3,5 et de diméthyl-2,6-octadiène-2,5.

L'hydrogénation catalytique, soit en présence de nickel de Raney, soit en présence de platine, conduit au diméthyl-2,6-octène-5 qui peut d'ailleurs être complètement saturé en présence de platine.

(*) Aspirant F. N. R. S. belge.

L'alloocimène a été obtenu pour la première fois par Enklaar (1) par isomérisation spontanée, à l'ébullition, de l'ocimène.

Arbusow (2) l'a récemment obtenu par pyrogénéation du pinène vers 350° avec un rendement voisin de 25 1/0. Cette source d'alloocimène en fait le terpène aliphatique le plus accessible. Nous avons donc cru intéressant de reprendre l'étude de cette réaction et de l'alloocimène lui-même avec les moyens nouveaux fournis par la méthode spectrographique.

Pyrolyse du pinène. — Les conditions optima de production d'alloocimène par pyrogénéation du pinène (essence d'Alep) dans un tube de cuivre de 1 m. de long. et 25 mm. de diamètre, bourré de toile de cuivre, sont une température de 340° et une allure de passage de 100 g. de pinène à l'heure. L'alloocimène se sépare aisément par distillation du limonène et des pyronènes (3) qui se forment en même temps que lui dans cette pyrolyse. Le rendement est de 30 0/0.

Les propriétés physiques de l'alloocimène obtenu sont les suivantes :

Eb. : 72°; $n_D^{25} = 1,5417$; $d_{25} = 0,8085$. RM = 52,91; cal. : 46,98 ($\Delta = 5,98$).

Ces caractéristiques, très voisines de celles trouvées par Arbusow (en particulier la très forte réfraction moléculaire qui, d'après les données de cet auteur est de 52,66), correspondent assez bien à celles attribuées par Enklaar à l'alloocimène saul en ce qui concerne l'indice et la réfraction moléculaire pour lesquels nous trouvons des valeurs nettement plus élevées. Notre carbure, préparé en grosse quantité, est sans doute plus pur que celui de Enklaar qui, nous le verrons par la suite, devait être souillé d'ocimène ou d'un autre isomère.

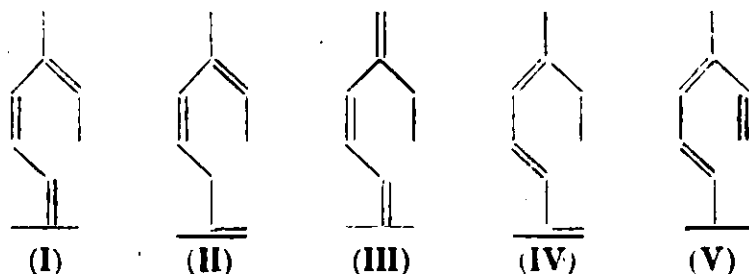
L'alloocimène se caractérise par un indice et une réfraction moléculaire extrêmement élevés. La forte exaltation de réfraction moléculaire est vraisemblablement liée à la double conjugaison des liaisons éthyléniques. Rappelons en effet que, pour les autres triènes conjugués étudiés par Enklaar (4) des exaltations voisines de 5 ont été trouvées par cet auteur.

Le spectre Raman de l'alloocimène est donné dans le tableau I, colonne 1; il est remarquable par son intensité : 5 à 10 minutes de pose suffisent pour obtenir ce spectre dans des conditions où son isomère, le myrcène (une simple conjugaison des doubles liaisons) demande 2 heures de pose et le carbure saturé correspondant 10 heures. L'alloocimène est actuellement le composé organique de beaucoup le plus actif au point de vue spectrographique et son emploi pour l'étude et le réglage des spectrographes est tout indiqué.

Formule de l'alloocimène.

Il peut subsister encore quelques doutes sur la formule de ce corps. Enklaar, (4) comme suite à l'étude de ses produits d'oxydation, lui a attribué tout d'abord la formule I, mais l'étude des constantes physiques et particulièrement celle du pouvoir réfrin-

gent moléculaire, l'amena ultérieurement à douter de l'homogénéité de l'alloocimène. En outre l'étude des produits d'ozonisation le conduisit à penser que ce corps est un mélange des substances I et II :



Ce doute sur l'homogénéité de l'alloocimène d'Enklaar est confirmé, pensons-nous, par les différences déjà signalées entre ses caractères physiques et celles du produit préparé par Arbusow et par nous. Ce dernier ne contient pas, nous le verrons, de proportions notables du carbure II. Arbusow a d'ailleurs pu comparer son alloocimène (*loc. cit.*, p. 570) avec un produit synthétiquement obtenu suivant la méthode de Fischer et Lowenberg (5) produit dont la formule doit logiquement correspondre à I. Arbusow a démontré l'identité de ces produits non seulement par leurs constantes physiques mais encore par les points de fusion de leur combinaison avec l'anhydride maléique et la naphtoquinone. Nous apportons ici de nouveaux arguments en faveur de la formule I. Notons de suite que le squelette est bien celui indiqué par Enklaar car, hydrogéné à fond en présence de platine d'Adams, l'alloocimène fixe 6 atomes d'hydrogène et le spectre du produit (tableau I, colonne 2) s'identifie parfaitement avec celui de l'hexahydromyrcène (6); l'intensité spectrographique extraordinaire de l'alloocimène et l'absence dans ce spectre, de raies de fréquence supérieure à 1650 sont en accord avec une double conjugaison des trois doubles liaisons telle que celle qui existe dans la formule I.

Étudions plus à fond ce spectre. Il comporte 3 raies de doubles liaisons de fréquences :

$$1392 \text{ cm}^{-1} \text{ n. } 10; \quad 1029 \text{ cm}^{-1} \text{ f. } 20; \quad 1530 \text{ cm}^{-1} \text{ an. } 10$$

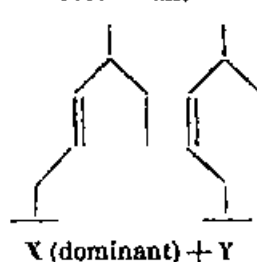
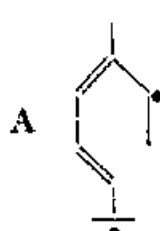
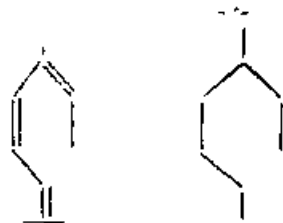
Ces trois raies appartiennent-elles au même corps? les faits suivants permettent de le penser :

1° Le rapport des intensités des diverses raies se conserve sensiblement dans les spectres obtenus soit avec les têtes, soit avec les queues de distillation; le produit paraît donc homogène au point de vue spectrographique.

2° Étant donné l'extrême brièveté de la pose, si l'une des raies ci-dessus était due à une impureté, celle-ci devrait se trouver en proportions massives et ne pourrait être, elle-même, qu'un composé extrêmement actif, de même squelette, et par suite, sans doute doublement conjugué; ce composé correspondrait donc à l'une des formules III, IV ou V. L'étude chimique qui suit montrera que seule la formule I (en accord d'autre part, nous l'avons dit avec les études antérieures) doit être retenue.

TABLEAU I.

Alloocimène 1	Hexahydro- alloocimène 2	Hydrogénation de l'alloocimène par le sodammonium 3	Prod. d'hydrogénat. de A par le Ni de Raney (fix. de 2H) 4	Fixat. directe de 4H par le sodammonium 5
145 an. 3	205 an. 1			
144 an. 2	677 f. 1			
214 f. 1				
291 f. 2	767 f. 1			
813 f. 2	821 f. 1	831 f. 1	835 f. 1	834-43 B. 1
871 n. 4		873 f. 1		
	915 f. 1	916 f. 1		
953 f. 2	955 f. 1	956 f. 1	957 f. 1	957 f. 1
966 f. 8		974 f. 1		972 f. 1
1025 f. 3	1034 an. 2	1018 f. 1		
1050 an. 2		1066 f. 1		
1081 f. 4			1088-1120 b. 2	1087-1103 B. 2
	1104 f. 2	1121 an. 2		1119 f. 2
1151 an. 15	1142-73 B. 4	1148 an. 10	1154-74 f. 1	1155-70 B. 1
1185 an. 15		1174 an. 1		
		1196 an. 10		
1236 an. 15	1286-1314 B. 3	1230 an. 2	1217 f. 1	
		1250 an. 2	1249 f. 1	1248 f. 1
1273 n. 8			1267 f. 1	1267 f. 2
1307 an. 15	1332 n. 3	1295-1310 B. 5	1303 f. 1	1303 f. 1
1345 an. 3			1336 f. 2	1337 f. 2
1365 n. 8				
1385 an. 12		1381 f. 2		1382 f. 1
1434-55 B. 6	1436-66 B. 10	1434-56 B. 7	1439-56 B. 15	1436-60 B. 5
1592 n. 10				
1629 f. 20				
1650 an. 10		1658 an. 20	1658 f. 1 1670 an. 5	1657 an. 4 1669 an. 6



3° Enfin la combinaison maléique s'obtient avec un rendement élevé et donne un corps unique fondant bien à 81-82°.

Comment, dès lors, interpréter les trois raies de doubles liaisons présentes dans le spectre ?

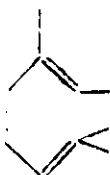
a) La raie la plus intense, de fréquence 1629 paraît attribuable à la double liaison γ doublement conjuguée



(fréquence abaissée de 1658 forme cis à 1629 et intensité fortement accrue):

b) La raie 1650 peut être attribuée aux doubles liaisons β et δ conjuguées à γ ;

c) Quant à la raie 1593, elle se place exactement dans la même région que la raie α des composés benzéniques (7). Il est vraisemblable que, comme cette dernière, elle trouve son explication dans une vibration des atomes de carbone non directement liés, la parenté avec les carbures benzéniques ressort, en effet, si l'on écrit la formule de l'alloocimène comme suit :



et cette parenté étroite est démontrée d'autre part par les résultats trouvés par M. Lucas, sur un échantillon fourni par nous, dans la mesure de la biréfringence magnétique : cette dernière est, pour l'alloocimène, tout à fait voisine de celle trouvée pour les benzéniques, alors qu'elle s'écarte fortement de celle du myrcène. Notons toutefois que l'on ne doit pas exclure la possibilité d'existence d'isomères du type cis-trans dont on peut prévoir 4 sortes. Les isomères cis-trans sur la double liaison γ peuvent avoir des spectres différents. La combinaison avec l'anhydride maléique doit donner le même produit pour ces isomères et ceci pourrait expliquer la complexité du spectre et l'unité des dérivés de la synthèse diénique.

ÉTUDE CHIMIQUE DE L'ALLOOCIMÈNE.

I. Osonisation.

L'ozonisation n'a pas permis à Enklaar (8) de préciser absolument la formule de l'alloocimène. Il a seulement pu constater l'absence d'aldéhyde formique, la présence d'acétone et celle d'un corps donnant une osazone fondant à 230° qu'il pense pouvoir identifier avec celle du diacétyle.

Nous avons repris cette étude avec un oxygène faiblement ozonisé (à 2-3 0/0). Nous avons constaté dans les produits de destruction de l'ozonide :

1° L'absence de formol, en accord avec l'absence de double liaison en bout de chaîne ;

2° La présence d'acétone ;

3° L'absence d'acide acétique et la présence abondante d'acide formique (méthode de Duclaux ; dosage par la méthode de Franzen et Egger ; 0,72 m. pour une molécule d'alloocimène) ;

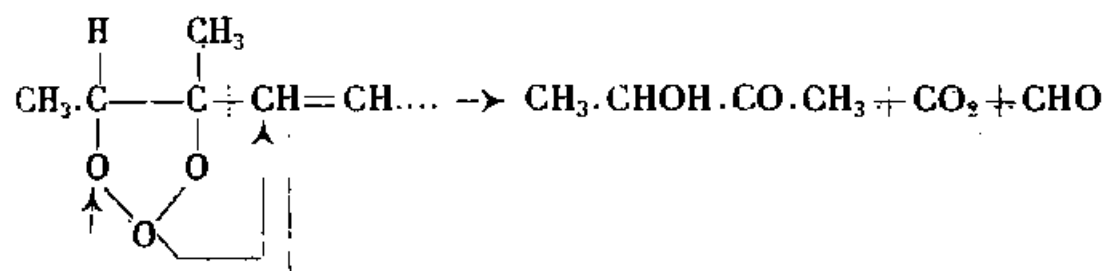
4° La présence probable d'acide pyruvique (par réaction colorée légèrement positive) mais en proportions très faibles : on n'a pu isoler la phénylhydrazoue correspondante ;

4° La présence d'acide oxalique ;

6° Enfin nous avons pu mettre en évidence de façon indubitable (réaction de la diméthylglyoxime sur les sels de nickel) la présence assez abondante de diacétyle, et surtout d'acétylméthylcarbinol $\text{CH}_3 \text{ CO} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$ (transformé en diacétyle par le chlorure fer-

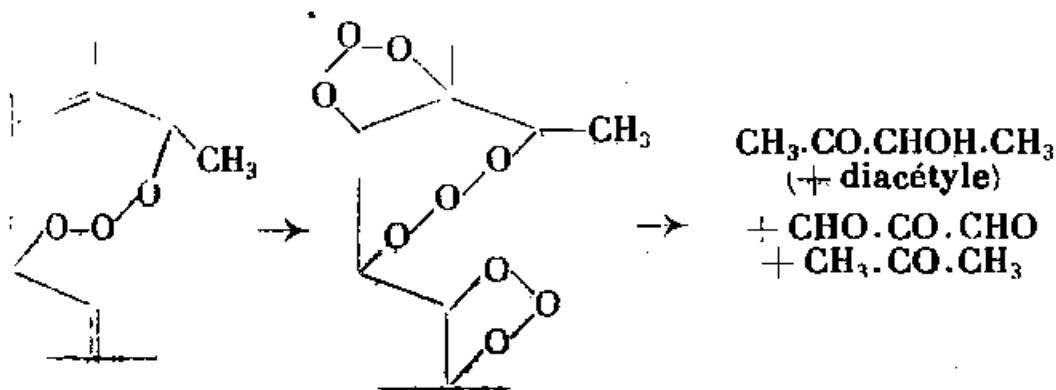
rique). On doit ajouter que les solutions contenant les acides non volatils contiennent des produits instables dont la nature n'a pu être élucidée. En somme, les produits de l'ozonolyse de l'alloocimène sont nombreux et leur nature n'apporte pas un grand secours pour la détermination de la formule de l'alloocimène.

Sur un point cependant, nos résultats paraissent intéressants : c'est la confirmation de la présence d'acétylméthylcarbinol soupçonnée par Enklaar. Cet auteur explique la présence de ce corps par l'action de l'ozone très concentré sur la double liaison δ (4) et une rupture particulière de l'ozonide formé sur cette double liaison tertiaire :



Notons d'abord que nous avons obtenu assez abondamment ce produit par l'action d'oxygène faiblement ozonisé.

La formation d'acétylméthylcarbinol peut, pensons-nous, s'interpréter d'autre façon par fixation d'ozone en 1-4 sur deux doubles liaisons conjuguées en donnant comme produits primaires de coupure du triozoneides :



Nous cherchons actuellement à préciser jusqu'à quel point cette réaction est générale dans le cas des diènes.

Quoiqu'il en soit, on comprend que la superposition de l'une ou l'autre des ces réactions à la réaction normale d'ozonolyse complique étrangement les produits et ne permette pas de tirer de leur tude une démonstration sûre de la formule de l'alloocimène,

II. Hydrogénation de l'alloocimène.

L'étude des produits d'hydrogénation va nous donner des résultats plus satisfaisants à ce point de vue,

Cette hydrogénation de l'alloocimène a déjà été réalisée par

divers auteurs et, en particulier par Enklaar (*loc. cit.*) à l'aide du sodium et de l'alcool. Mais nous verrons plus loin que le produit obtenu par cette voie n'est pas homogène. Nous avons trouvé que l'hydrogénation par le sodammonium donnait au contraire, un produit pratiquement unique. Nous allons donc exposer tout d'abord les résultats obtenus par cette méthode.

A. Hydrogénation par le sodammonium.

Le sodammonium a été utilisé par Chablay (9) pour la transformation des alcools éthyléniques en carbures. Nous avons reconnu que ce réactif permettait d'hydrogéner les doubles liaisons conjuguées; il s'est montré particulièrement précieux pour l'hydrogénation progressive des liaisons éthyléniques doublement conjuguées présentes dans l'alloocimène.

1^o Phase; fixation de H_2 :

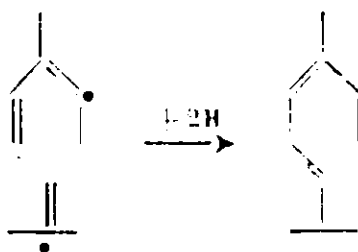
Dans 200 cm³ d'ammoniac liquide, on a dissous 7,5 g. de sodium, puis ajouté progressivement 20 g. d'alloocimène. Après évaporation de l'ammoniac le produit obtenu a été lavé et distillé; 3 opérations ont ainsi fourni 37 g. de produit passant à 54-58°,5 sous 12 mm. La fraction principale présentait les caractéristiques suivantes :

Eb_{12} : 57-58°; $d_{17} = 0,7640$; $n_D^{20} = 1,4684$ (d'où RM : trouvé : 49,92, calculé, $C_{10}H_{16}$ = 47,34; $\Delta = 2,58$).

L'exaltation de la réfraction moléculaire rend très probable la présence de deux doubles liaisons conjuguées.

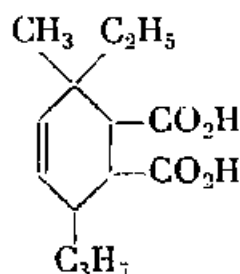
Dans le spectre Raman (voir tableau I, colonne 3) malgré la longue durée de la pose (8 heures) les raies de l'alloocimène ont pratiquement disparu. L'hydrogénation de ce carbure est donc bien complète. L'existence d'une seule raie de double liaison intense à 1658 cm⁻¹ (an 20) montre que le produit de l'hydrogénation doit être homogène. Ce carbure est un diène car il est susceptible de fixer encore 4 atomes d'hydrogène. La fréquence de la raie 1658 est en accord avec la conjugaison des deux doubles liaisons.

L'étude chimique va montrer enfin que ce carbure est le 2.6-octa-diène-3.5 résultant de la fixation de deux atomes d'hydrogène en position 1.6 (carbones 2.7) sur le système des 3 doubles liaisons conjuguées :



Par le noir de platine on peut fixer sur ce corps 4 atomes d'hydrogène et obtenir le carbure saturé (spectre identique à celui de l'hexahydromyrcène). Le produit étudié est donc bien un diène.

L'anhydride maléique se fixe sur ce diène (en chauffant la solution benzénique du mélange au bain-marie pendant une quinzaine d'heures). La combinaison maléique obtenue, fondant à 158-160°, correspond à la formule attendue :



L'acroléine également se fixe par chauffage vers 160° en tube scellé en donnant une combinaison qui distille vers 112-115° sous 12 mm. avec décomposition partielle.

Ces combinaisons montrent bien la conjugaison des doubles liaisons du carbure obtenu.

Hydrogénation du diène.

L'hydrogénation de ce carbure diénique va permettre de préciser sa composition.

1° *L'hydrogénation en présence du nickel de Raney*, à froid, s'arrête après la fixation de deux atomes d'hydrogène. Le produit monoéthylénique obtenu possède les caractéristiques suivantes :

Eb_{12} : 45-46° ; $n_D^{20} = 1,4225$; $d_{20} = 0,7405$; RM = 48,110 (calculée, 47,92).

Le spectre Raman du produit (tableau I, colonne 4) possède une raie forte à 1670 (an 5) que l'on doit attribuer à une double liaison tertiaire ou à une double liaison secondaire en position trans. Une raie faible 1658 apparaît également, montrant la non homogénéité complète du produit obtenu. Nous allons d'autre façon obtenir ce même carbure et préciser la nature du constituant correspondant à la raie 1658.

2° *Hydrogénation par le sodammonium*. — On peut encore fixer sur le diène étudié 2 atomes d'hydrogène en faisant agir à nouveau sur lui le sodammonium. Le même résultat peut d'ailleurs être obtenu directement à partir de l'alloocimène à l'aide d'un excès de sodammonium.

Pour 200 g. d'alloocimène on a utilisé une solution de 15 g. de sodium dans 200 cm³ d'ammoniac liquide, l'opération étant poursuivie comme il a été précédemment indiqué. Nous avons obtenu ainsi un produit donnant à la rectification :

1° Fraction 48-50° sous 14 mm.	20 g.	$n_D = 1,4248$
2° — 50-52° sous 14 mm.	8 g.	$n_D = 1,4298$
3° — 52-58° sous 14 mm.	3 g.	$n_D = 1,4420$
4° Résidu	4 g.	

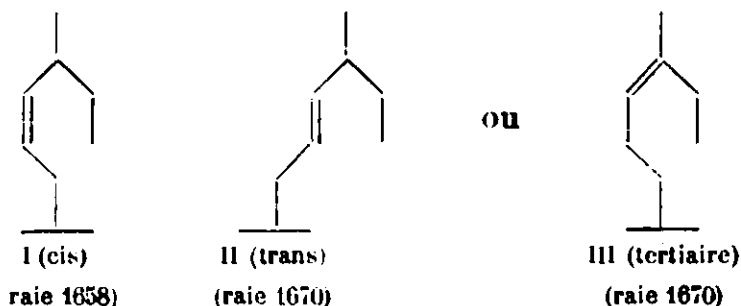
La fraction 1 après une nouvelle rectification possédait les caractéristiques suivantes :

Eb : 45-45,5 sous 12 mm. ; $n_D^{20} = 1,4222$; $d_{20}^{20} = 0,7425$
R. M. = 47,93 (calculé 47,91)

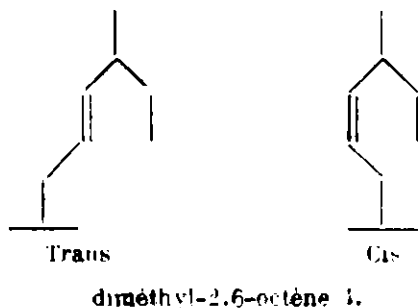
Ce produit fixe exactement 2 atomes d'hydrogène en présence de platine d'Adams, en donnant le diméthyl-2.6-octane; c'est donc bien un carbure monoéthylénique. Son spectre Raman est indiqué dans le tableau I, colonne 5; ce spectre est pratiquement identique au précédent sauf l'existence d'une raie nettement plus forte de fréquence 1657.

Cette raie ne peut être, ici, attribuée à la présence de dihydro-alloocimène résiduel car les autres raies caractéristiques de ce diène sont absentes du spectre (en particulier les raies 1148 et 1196). Cette raie 1657 est donc attribuable à une *double liaison bisecndaire cis*, tandis que la raie 1670 est attribuable soit à une *double liaison bisecndaire trans*, soit à une double liaison tertiaire.

Avec l'hypothèse préalablement faite concernant la formule du diène intermédiaire, le carbure obtenu ici serait un mélange du carbure I avec l'un des carbures II ou III :



L'ozonolyse va nous permettre de préciser la composition de ces carbures : I et II doivent en effet conduire à un mélange d'acides α et β méthylbutyriques; III devrait donner de la méthyléthylcétone, et de l'acide α -méthylpentanoïque (isocaproïque). Or, nous avons constaté l'absence de méthyléthylcétone et obtenu un acide bouillant à 174-177° dont le spectre contient les raies caractéristiques de l'acide isovalérique et de l'acide α -méthylbutyrique. L'acide isocaproïque, qui bout à 200°, était absent du produit de l'ozonolyse. On peut donc conclure de là que le carbure obtenu par fixation de 4 H à l'aide du sodammonium sur l'alloorcimène, est un mélange des 2 isomères stéréochimiques cis et trans du diméthyl-2.6-octène-4 :



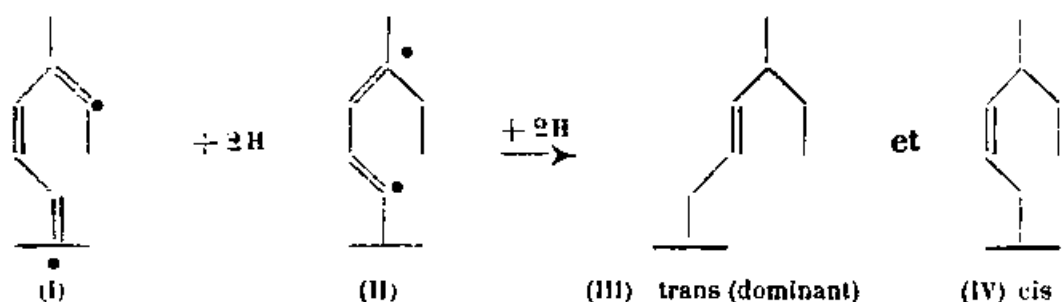
L'hydrogénation par le nickel du diène intermédiaire donne l'isomère trans presque pur.

Conclusion.

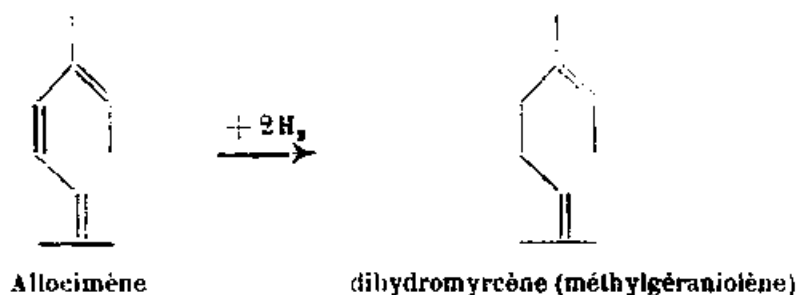
1° Cette étude permet de confirmer la formule de l'alloocimène.

2° Elle montre que le sodammonium agit d'une façon très sélective sur les doubles liaisons conjuguées.

Sur les trois doubles liaisons conjuguées de l'alloocimène, la fixation de 2 H se fait d'abord intégralement en 1.6 en donnant le diène II. Ce diène peut, à son tour, fixer 2 H intégralement en 1.4 en donnant le mélange des isomères cis et trans que laisse prévoir la théorie :

*B. Hydrogénation de l'alloocimène par le sodium et l'alcool.*

Enklaar a déjà étudié l'hydrogénation de l'alloocimène par le sodium et l'alcool et cru pouvoir identifier le corps obtenu avec le dihydromyrcène. Ce résultat semblerait montrer que la fixation de 2 atomes d'hydrogène se fait ici seulement sur la double liaison bissecondaire médiane :



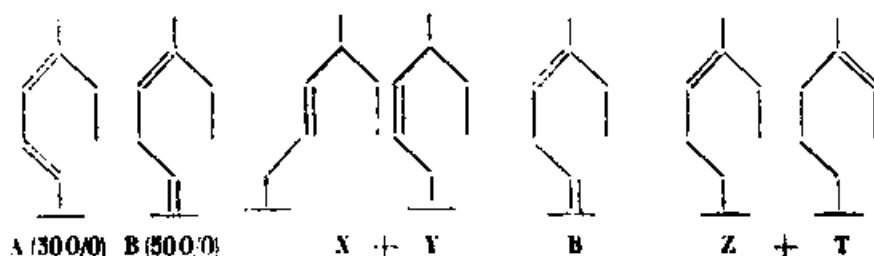
Ce fait paraît assez inattendu en raison, d'une part des résultats que vient de nous fournir l'hydrogénation par le sodammonium, d'autre part, de la façon de réagir habituelle du réactif sodium-alcool qui fixe l'hydrogène surtout en 1.4 sur deux doubles liaisons conjuguées. Nous avons donc jugé utile de reprendre cette étude avec l'aide de la spectrographie :

Dans un ballon pourvu d'un puissant réfrigérant ascendant, nous avons traité une solution de 200 g. d'alloocimène dans 1000 g. d'alcool absolu, par 200 g. de sodium progressivement ajouté (en 1 heure). Après traitement par l'eau du produit, décantation, séchage et rectification on a obtenu 177 g. d'un carbure distillant à 67° sous 17 mm. $d_4^{20} = 0,7731$; $n_D^{20} = 1,4553$; RM = 48,60; Calculé, 47,34; $\Delta = 1,26$.

L'indice de brome correspond très sensiblement à 4 Br; il s'abaisse à 3,5 Br quand on double la quantité de sodium employée, montrant que la réduction peut dépasser le terme attendu.

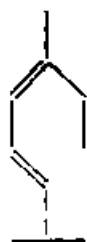
TABLEAU II.

Hydrogénation de l'alloocimène par Na + alcool	Hydrogénation de 1 par le sodammonium		Hydrogénation de l'alloocimène par Ni à froid (4H)	Hydrogénation de l'alloocimène par le platine (4H)	
	Fraction monoéthylénique	Fraction diénique (non touchée)			
1	2	3	4	5	
				341	f. 1
			371-402 B. 2	372-384	B. 2
			427-442 B. 2	422-52	B. 2
			522 f. 1	731	f. 3
			752-89	763	f. 4
			814-43 B. 6	814-43	B. 4
824 f. 1	823 an. 4	825 f. 1			
847 f. 1	841 an. 3				
876 f. 1 A	876 f. 1				
917 f. 1 A	918 an. 2		919 n. 4	916	sa. 1
948 f. 1	957 an. 2		941 n. 2		
966 f. 2	976 an. 2		955 n. 6	955	n. 4
995-1017 B. 2		1007 f. 1	1005-50 f. 2	1001	f. 2
1043 f. 1		1045 f. 1		1033	an. 3
1066 f. 3		1070 f. 2	1074 an. 1		
1095 f. 3	1088 an. 3	1096 f. 1	1094-1125 B. 6	1088-1126	B. 1
1121 an. 4 A	1102 an. 3	1118 f. 0			
	1117 an. 3				
1147 an. 3 A	1157 an. 1	1146 f. 1			
1173 an. 1 A	1167 an. 1		1153-76 B. 4	1145-75	a. 1
1195 an. 10 A		1196 f. 1			
	1215 f. 1		1216 n. 3		
1236 f. 1 A		1230 f. 1			
1249 an. 2 A	1246 f. 1	1250 an. 2	1250 n. 4		
	1266 an. 3				
1288-1316 B. 5 A +	1302 an. 2	1312 an. 3	1303 n. 10	1302	an. 6
1344 an. 1	1336 an. 2	1345 an. 2	1323 an. 5	1323	an. 4
			1356 f. 1		
1380 an. 10 A +	1336 f. 2	1380 f. 4	1381 n. 3	1373	n. 3
1431-35 B. 10	1437-66 B. 5		1430-66 B. 15	1433-63	B. 15
1657 an. 20 A	1658 n. 4	1659 f. 1			
1675 an. 10	1671 n. 10	1675 an. 5	1673 an. 15	1674	n. 15



Le diène obtenu dans cette hydrogénation se distingue nettement, par ses caractéristiques, de celui que nous avons préparé par l'action du sodammonium; il diffère d'ailleurs nettement aussi du dihydromyrcène fourni soit par l'hydrogénation du myrcène à l'aide du sodium, soit à partir du géraniol par la méthode de Chablat (10). Le spectre Raman de ce carbure est donné dans le tableau II, colonne 1. Les conclusions d'Enklaar se trouvent donc hier infirmées en ce qui concerne la formule à attribuer au produit obtenu. Dans ce spectre nous retrouvons (marquées A) toutes les

raies principales du produit dihydrogéné obtenu par l'action du sodammonium; produit auquel nous avons attribué la formule :



Mais à côté de ce carbure se trouve un deuxième constituant, caractérisé en particulier par une raie 1675 attribuable à des doubles liaisons non conjuguées.

Nous avons étudié la composition du mélange par des méthodes d'hydrogénation sélective.

a) *L'hydrogénation par le platine* se fait nettement en deux phases; dans la première l'hydrogénation est très rapide et se fait à vitesse constante jusqu'à absorption de 1,8 H environ; dans la seconde, la vitesse décroît progressivement pour s'annuler après absorption de 4 H. Le spectre du produit finalement obtenu est celui du diméthyl-2.6-octane. Le carbure est donc bien un diène pratiquement exempt de monoéthylénique.

b) *L'hydrogénation du mélange diénique par le sodammonium* nous a permis d'en séparer les 2 constituants. Le carbure à doubles liaisons non conjuguées n'est, en effet, pas touché par l'hydrogénation et il se sépare aisément, par rectification, du monoéthylénique: le diène bout vers 60° sous 12 mm., le monoéthylénique à 45-46° sous 12 mm. Le monoéthylénique s'identifie par son spectre avec le carbure que nous avons obtenu par hydrogénation directe de l'allo-cimène à l'aide d'un excès de sodammonium.

Quant au diène il possède les caractéristiques suivantes :

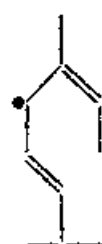
E_b : 59-59°,5; $d_4^{20} = 0,773$; $n_D^{20} = 1,4500$; $RM = 47,94$ (calculé, $F = 47,84$; $\Delta = 0,60$).

La faiblesse de cette exaltation montre que le diène n'est plus conjugué. Le spectre de ce carbure est donné dans le tableau II, colonne 3. La raie 1659 n'est plus qu'à peine visible dans le spectre tandis que la raie 1675 est devenue largement dominante.

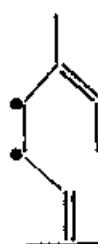
L'hydrogénation de ce carbure au nickel Raney est extrêmement lente; ce fait est en accord avec la présence des doubles liaisons tertiaires non conjuguées. Quelle est la formule de ce diène? D'après son origine nous pouvons hésiter entre les trois suivantes (en marquant par des points les carbones sur lesquels ont pu être fixés les deux atomes d'hydrogène) :



(I)



(II)

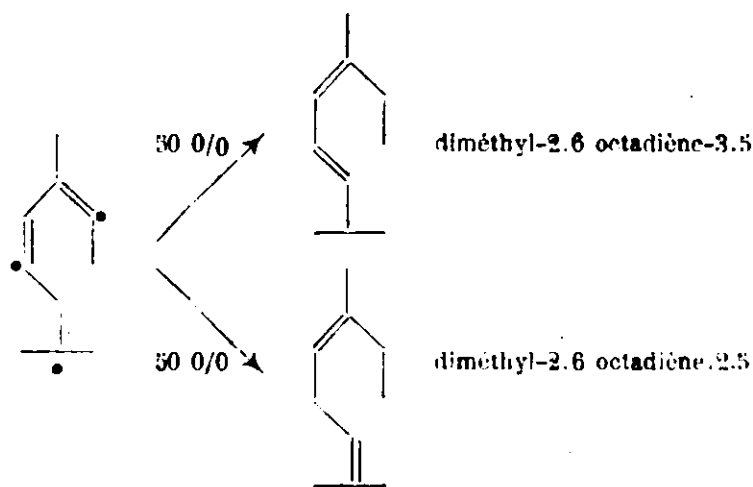


(III)

La formule III est à écarter car le spectre diffère nettement de celui du méthylgéraniolène (absence de raies fortes 1331, 1307, 1281 du méthylgéraniolène en particulier). La formule II est improbable en raison de la difficulté d'hydrogénation avec le nickel. Enfin l'ozonolyse va complètement légitimer l'attribution, au carbure étudié, de la formule I. En effet cette méthode nous a fourni une fraction neutre abondante, bouillant au-dessous de 100° et dont nous avons pu identifier le spectre avec celui d'un mélange d'acétone et de méthyléthylcétone.

c) *L'hydrogénation par le nickel de Raney* du mélange de diènes va, d'autre part, nous permettre d'en déterminer la proportion relative. La vitesse d'hydrogénation, d'abord élevée, tombe brusquement et s'annule à peu près après absorption d'un seul atome d'hydrogène. Le spectre du produit obtenu s'identifie nettement avec celui du diène non conjugué obtenu ci-dessus. Ce diène a donc bien résisté à l'hydrogénation par le nickel Raney tandis que le diène conjugué a fixé H_2 , comme nous l'avons constaté précédemment. La quantité d'hydrogène absorbé conduit à estimer à 50 0/0 la proportion de ce carbure dans le mélange.

On peut donc conclure de cette étude, que le sodium et l'alcool hydrogènent l'alloocimène, partiellement en position 1.6 (carbones 2.7) sur les doubles liaisons conjuguées, partiellement en 1.4 (carbones 4.7) en donnant :



Ce mode classique d'hydrogénation donne donc ici un produit beaucoup moins homogène que celui qui est donné par le sodammonium.

C. Hydrogénation de l'alloocimène par le nickel à froid.

Il nous a paru intéressant de voir ce que donne l'hydrogénation directe de l'alloocimène par le nickel de Raney.

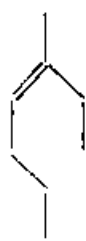
Cette hydrogénation se poursuit avec une grande vitesse qui s'annule assez brusquement exactement après fixation de 2 molécules d'hydrogène par molécule d'alloocimène.

Le produit obtenu après fixation de $2H$ s'est montré encore riche

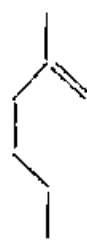
en alloocimène. Nous avons donc directement étudié le produit ultime d'hydrogénation par le nickel, le tétrahydure. Ce carbure présentait les caractéristiques suivantes :

Eb. : 152° ; $n_D^{18} = 1,4300$; $d_4^{20} = 0,7568$; RM 47,81 (calculé pour $C_{10}H_{20}$; F $47^{\circ}73$).

Le spectre Raman est indiqué dans le tableau II, colonne 4, il diffère nettement, d'une part des spectres des dihydroalloocimènes donnés par l'action du sodammonium ou du sodium et de l'alcool, d'autre part du spectre du tétrahydromyrcène. Il comporte une seule raie de double liaison, de fréquence 1673, qui ne peut être attribuée qu'à une double liaison tertiaire. Par élimination nous ne pouvons hésiter qu'entre les deux formules Z et T :



Z = diméthyl-2.6-octène-5.



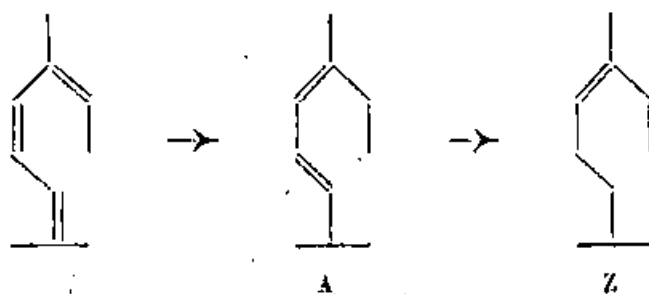
T = diméthyl-2.6-octène-6.

L'ozonisation va, ici encore, nous permettre de fixer notre choix.

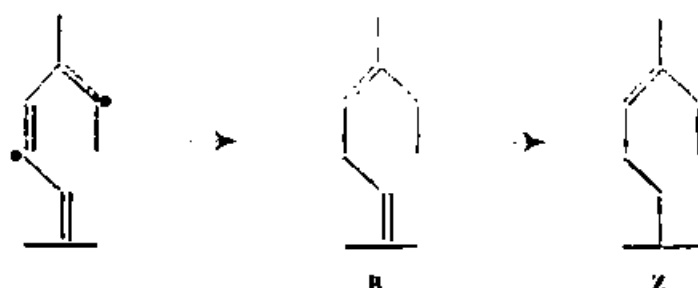
Dans les produits de destruction de l'ozonide nous avons constaté la présence d'une proportion nettement dominante (3 g. pour 6 g. de produit traité) d'acide isocaproïque (Eb. : 195° , poids moléculaire par acidimétrie 117,7, th. 116) à côté de méthyléthylcétone (caractérisée par son oxydation par SeO_2 à l'état de diacétyle et identification de celui-ci par la réaction de la diméthylglyoxime sur un sel de nickel). Ces produits caractérisent la présence abondante du composé Z ; mais nous avons pu mettre d'autre part en évidence, la formation d'aldéhyde acétique et de méthylheptanone (semicarbazone F. $147-148^{\circ}$ [11]) montrant la présence d'une quantité non négligeable de T.

Nous avons en revanche constaté l'absence d'acide isovalériannique, ce qui confirme l'absence du tétrahydroalloocimène à double liaison secondaire.

On peut donc conclure de là que le produit d'hydrogénation de l'alloocimène sur le nickel Raney est un mélange des diméthyl-2.6-octènes-5 et 6, dans lequel le premier de ces carbures domine. Quel est donc le mécanisme suivant lequel l'hydrogène se trouve fixé sur l'alloocimène en présence de nickel : on ne peut admettre le suivant :



Car nous avons vu précédemment que le diène A est hydrogéné par le nickel de Raney en donnant le monoéthylénique à liaison bissecondaire X. On ne peut davantage admettre que l'hydrogénation se fait en passant par le diène B :



Car, à cette hypothèse s'oppose l'observation faite précédemment que le diène B ne s'hydrogène que très difficilement par le nickel de Raney alors que dans le cas de l'alloocimène, la fixation de 4 atomes d'hydrogène est tellement aisée qu'il ne paraît pas possible de s'arrêter au terme intermédiaire et que, si celui-ci existe dans le produit de semihydrogénation, il est largement mélangé d'alloocimène et de monoéthylénique.

On est donc conduit à penser que les deux réactions d'hydrogénation se trouvent couplées en sorte que l'on a pratiquement fixation en bloc de 4 H, comme nous l'avons déjà constaté dans le cas du myrcène en présence de platine.

D. Hydrogénation de l'alloocimène par le platine d'Adams.

En présence de platine d'Adams, l'alloocimène fixe finalement 3 molécules d'hydrogène.

Si l'on arrête l'hydrogénation après fixation d'une molécule d'hydrogène on obtient un mélange très riche en alloocimène.

Après fixation de 2 H₂ on obtient un carbure monoéthylénique qui s'identifie par ses constantes et son spectre (voir tableau II, colonne 5) avec le produit d'hydrogénation à l'aide du nickel que nous venons d'étudier. Le platine se conduit donc ici de la même façon que le nickel en ce qui concerne la fixation des deux molécules d'hydrogène.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) ENKLAAR, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1907, 26, 157; 1908, 27, 422; 1916, 36, 215; 1926, 46, 337.
- (2) ARBUROW, *Ber.*, 1934, 67, 562-570.
- (3) DUPONT et DULOU, *C. R.*, 1935, 201, 219.
- (4) ENKLAAR, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1916, 36, 215. — Comparer AUWERS et EISENLOHR, *Ann.*, 1918, 415, 128.
- (5) FISCHER et LÖWENBERG, *Ber.*, 1933, 66, 659.
- (6) DUPONT et DESREUX, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 433.
- (7) G. DUPONT et R. DULOU, *Bull.*, 1936, 3, 1039.
- (8) ENKLAAR, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1916, 36, 215.
- (9) CHABLAY, *Ann. Phys. Chim.*, 1917, p. 193.
- (10) G. DUPONT et V. DESREUX, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 428.
- (11) GUERRET, *J. de Pharm. et de Chim.*, 1912, (7), 6, 49-56.

N° 44. — Etude spectrographique et chimique de quelques terpènes aliphatiques. IV. Ocimène; par G. DUPONT et V. DESREUX (*).

(11.1.1938.)

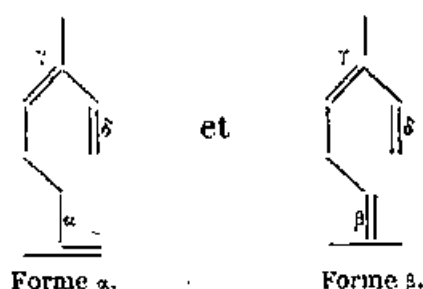
Les auteurs étudient l'ocimène de van Romburgh. Cet ocimène ne contient pas la forme α supposée prédominante par Enklaar mais seulement la forme β et son spectre Raman correspond bien à la formule d'un diméthyl-2.6 octatriène-2.5.7.

L'hydrogénation de l'ocimène par le sodium et l'alcool conduit au méthyl-géraniolène (diméthyl-2.6 octadiène-2.6).

L'ocimène a été isolé la première fois par van Romburgh de l'essence des feuilles de l'*Ocimum basilicum* Linn. croissant à Java (1). Ce savant a bien voulu nous donner un échantillon d'ocimène tiré de sa collection personnelle. Nous l'en remercions vivement ici. Cet échantillon passait à la distillation à 65-66° sous 13 mm. Indice $n_D^{20} = 1,4875$.

Le spectre Raman de ce produit est donné dans le tableau I, colonne 1. Ce spectre présente une très grande parenté avec celui de l'alloocimène; cependant un certain nombre des raies les plus caractéristiques de ce carbure (en particulier celles des fréquences 871, 966, 1365, 1629) manquent ou sont très faibles dans ce spectre. Etant donné l'activité spectrale de l'alloocimène on peut affirmer qu'il n'en existe que des traces dans l'ocimène étudié ici.

Quelques doutes existent encore sur la formule de l'ocimène. Enklaar en se basant, d'une part sur la nature des produits d'hydrogénation par le sodium et l'alcool, d'autre part sur celle des produits d'oxydation par le permanganate et d'ozonisation (2) considère l'ocimène comme un mélange des deux isomères :



mélange dans lequel la forme α serait dominante.

La raie forte 1675 correspond à une double liaison secondaire-tertiaire non conjuguée: par conséquent, ici, à celle de la forme β . On ne peut conclure de la seule observation du spectre à l'absence ou à la présence de la forme α mais nous verrons dans la suite de

(*) Aspirant F. N. R. S. belge.

(1) *Proc. Acad. Wetensch. Amsterdam*, 1900, 3, 454.

(2) *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1907, 26, 157; 1908, 26, 422; 1916, 36, 215-26, 45, 337.

cette étude que cette forme est absente du carbure étudié par nous. Contrairement aux conclusions d'Enklaar c'est la forme β qui serait largement dominante dans l'ocimène de van Romburgh. Quant à la raie forte 1642 (n° 20) elle peut être attribuée sans hésitation aux deux doubles liaisons conjuguées γ, δ car, tant pour l'isoprène que pour le myrcène ou le diméthyl-2.6-octadiène-3.5 (étudié dans le précédent mémoire), une seule raie correspond à 2 doubles liaisons conjuguées de natures différentes, et, pour l'isoprène, en particulier, la fréquence de cette raie commune est 1640.

Hydrogénation de l'ocimène par le sodium et l'alcool.

Cette hydrogénation s'est montrée plus difficile que dans le cas de l'alloocimène; deux traitements successifs par le sodium et l'alcool ont été nécessaires pour obtenir un produit d'hydrogénation exempt d'ocimène.

Ce produit s'identifie pratiquement, par ses constantes, avec le *dihydromyrcène* précédemment obtenu par nous par l'action du sodium et de l'alcool sur le myrcène, ou mieux avec le *méthylgéraniolène* préparé à partir du géraniol par la méthode de Chablay (3). L'identité de ces deux produits est d'ailleurs confirmée par l'étude des spectres Raman (tableau I, colonnes 2 et 3).

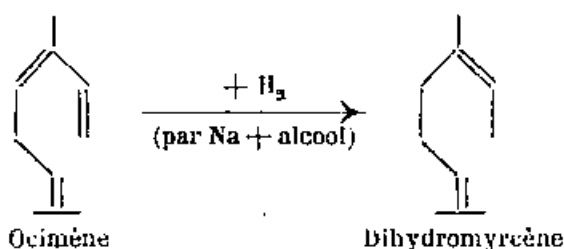
TABLEAU I.

Ocimène		Dihydroocimène (par Na + alcool)		Méthylgéraniolène (suivant Chablay)	
1		2		3	
200	f. 1				
246	B. 2				
334	f. 1				
393	f. 1	393	n. 2	395	f. 2
420	f. 2				
444	an. 5	455	n. 2	453	f. 2
525	f. 1				
607	an. 1				
750	an. 1	742	n. 1	738	f. 2
779	f. 1	770	n. 1	773	f. 1
856	an. 1	839	f. 1		
904	n. 5				
980	an. 2	951	an. 1	954	f. 1
988	an. 4	907	an. 1	997-1049	B. 4
1073	f. 1	1073	an. 1	1071	an. 2
1091	n. 5	1111	an. 2	1113	an. 4
1154	n. 5	1154	an. 2	1156	f. 3
1186	n. 4			1208	f. 2
1234	an. 3	1235	f. 1		
1280	an. 5	1283	f. 1	1281	n. 4
1313	n. 10	1383	an. 1	1381	an. 4
1348	n. 5	1317	an. 1	1347	an. 1
1382	n. 7	1382	n. 5	1381	n. 15
(1423	n. 10	1431-60	b. 10	1429-58	B. 15
(1458	f. 2				
(1642	n. 20				
(1625-60	Bde 3				
(1675	n. 10	1676	n. 10	1675	n. 20

(3) DUPONT et DESREUX, *Bull.*, 1937, 4, 428.

Ici donc l'étude spectrale vient confirmer les conclusions d'Enklaar mais montre la différence complète qui existe entre ce produit d'hydrogénation et celui de l'alloocimène étudié dans notre précédent mémoire. Ce résultat confirme d'autre part la position des deux doubles liaisons conjuguées et la structure de la chaîne hydrocarbonée de l'ocimène.

L'absence dans le spectre du dihydro-ocimène, de raies de fréquence voisine de 1640 montre que ce carbone est exempt de forme α . Et comme nous avons constaté, par ailleurs, que l'hydrogénation par le sodium et l'alcool laisse intactes les liaisons non conjuguées en bout de chaîne, nous pouvons en déduire que l'ocimène étudié était lui-même exempt de forme α . Son hydrogénation s'est donc entièrement faite selon le schéma classique (hydrogénation en γ) :



La quantité d'ocimène que nous avons à notre disposition s'est montrée trop faible pour nous permettre d'élucider complètement la composition des produits plus complexes donnés par l'hydrogénation catalytique à l'aide du nickel de Raney ou du platine.

N° 45. — Sur le dimère de l'aldéhyde crotonique. Hydrogénation catalytique de l'acide correspondant et transposition de sa double liaison par le nickel; par MM. Marcel DELEPINE et Alain HOREAU.

(14.1.1938.)

L'aldéhyde crotonique donne un dimère pour lequel M. Delépine a proposé la formule de constitution I. Pour asseoir cette constitution, les auteurs ont entrepris l'hydrogénation de l'acide correspondant avec l'intention de comparer l'acide hydrogéné au produit de l'hydrogénation d'un acide isomère fort voisin, de constitution connue, préparé par Fargher et Perkin.

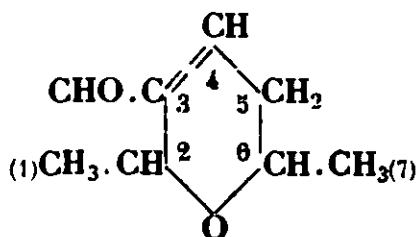
La comparaison n'a pu être faite, ce dernier acide ne s'hydrogénant pas; mais il s'est trouvé que l'acide correspondant au dimère de l'aldéhyde crotonique se transforme en partie en acide de Fargher et Perkin, par suite d'un phénomène inattendu, la transposition de sa double liaison par le nickel. Le problème posé s'est ainsi trouvé résolu, inopinément. L'aldéhyde dimère de l'aldéhyde crotonique est bien l'époxy-2.6 heptène-3 méthylal-3 ou encore le diméthyl-2.6 dihydro-5.6 [pyran-1.2] méthylal-3.

L'un de nous (1) a montré que les acides forts transforment l'aldéhyde crotonique C_4H_6O en un dimère $C_8H_{12}O_2$ auquel il a attribué

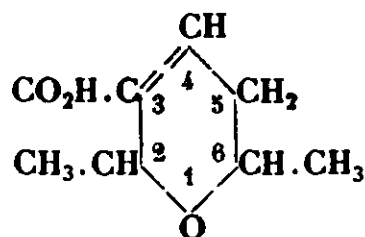
la formule de constitution I qui en fait l'époxy-2.6 heptène-3 méthylal-3.

Cette formule, bien qu'infiniment plausible, a paru erronée à de récents auteurs (2), car ils n'ont pas trouvé le dimère en question dans ce qu'ils appellent « crotonal », mélange formé au cours des transformations de l'acétylène (c'est-à-dire de l'aldéhyde transformable lui-même en aldéhyde crotonique). Il est vrai que dans des travaux plus récents, Bernhauer et ses collaborateurs (3) l'admettent ; le dimère est même accompagné d'un trimère résultant d'une triple condensation de l'aldéhyde crotonique. Néanmoins, des précisions nouvelles ne nous ont pas semblé superflues.

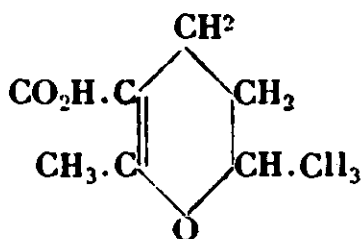
L'aldéhyde dimère de l'aldéhyde crotonique donnant aisément un acide déjà décrit auquel doit revenir par conséquent la formule II, notre marche de démonstration devait être la suivante : on connaît un acide de formule très rapprochée, préparé par Fargher et Perkin (4) à partir du dibromo-1.3 butane et de l'acétyl-acétate d'éthyle, auquel revient la formule de constitution III, qui en fait l'époxy-2.6 heptène-2 méthylolque-3. Nous avons alors pensé que si l'on hydrogénait les acides II et III, on pourrait aboutir au terme commun IV, l'époxy-2.6 heptane méthylolque-3 ; nous disons : on pourrait, car l'hydrogénation des deux acides est corrélatrice de



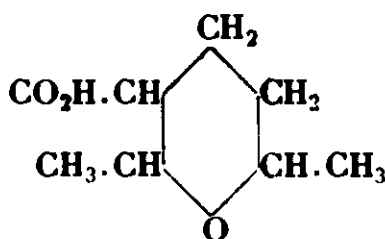
I. Aldéhyde $C_8H_{14}O_2$



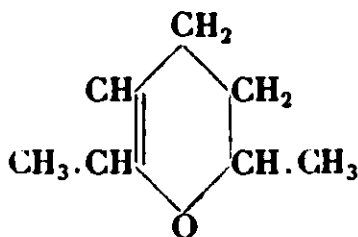
II. Acide $C_8H_{14}O_3$



III. Acide de Fargher et Perkin.



IV. Acide dihydrogéné $C_8H_{16}O_3$



V. Diméthyl-dihydropyran ou époxy-2.6-heptène-2.

Nota. — En prenant la notation époxy, il faut numérotier le carbure fondamental de 1 à 7 comme dans le schéma I. Dans *Beilstein*, on considère ces corps comme dérivés du pyran : du pyran 1.2, pour l'acide II ; du pyran 1.4, pour l'acide III. L'acide II sera ainsi l'acide diméthyl-2.6-dihydro-5.6 [pyran 1.2] carboxylique-3 ; l'acide IV, l'acide diméthyl-2.6-tétrahydropyran-carboxylique-3.

l'apparition d'atomes de carbone asymétriques nouveaux, deux en 2 et 3, avec l'acide III qui en possédait déjà un en 6 ; et un avec l'acide II qui en possédait deux, en 2 et 6. Malgré cette perspective de quatre racémiques possibles, nous avons tenté l'essai, car sa réussite eût apporté la conviction désirée.

Nous n'avons pas atteint notre but par cette voie, pour la bonne raison que l'acide III ne s'est pas hydrogéné du tout, dans nos conditions d'expérience ; mais, par contre, nos tentatives nous y ont conduits d'une façon inespérée par suite d'un phénomène tout spécial, à savoir que le nickel, tout en hydrogénant fort bien l'acide éthylénique II, l'isomérise en partie en l'acide III. C'est une nouvelle propriété bien inattendue de cet agent catalytique, à ajouter à celles que nous avons déjà fait connaître : cela prouve aussi, en même temps que lors des hydrogénations on n'est pas à l'abri de modifications intramoléculaires sur lesquelles l'attention doit être attirée. Naturellement, l'obtention de l'acide III à partir de l'acide II résout la question de la constitution de ce dernier laquelle est bien celle qui avait été supposée.

Nous allons décrire successivement : l'hydrogénation de l'acide correspondant au dimère de l'aldéhyde crotonique ; les propriétés comparées des acides II et III, en tant qu'elles concourent à notre démonstration ; la transformation de l'acide II en acide III, pour montrer que le nickel en est bien la cause.

Hydrogénation de l'acide II. — Acide $C_8H_{14}O_3$ on a procédé à la façon ordinaire, c'est-à-dire que l'on a agité 34,8 g. d'acide préalablement neutralisé par la soude caustique en présence de phénolphtaléine puis rendu très légèrement alcalin (soit 0,2 m. d'acide $C_8H_{12}O_3.H_2O$), avec 9 g. de nickel Raney, en présence de 150 cm³ d'eau. L'hydrogénation se fait régulièrement en l'espace de 2 heures environ, avec une vitesse de début de 75 cm³ à la minute (120 cm³ si on met le double de nickel). On ne fixe pas la quantité calculée d'hydrogène : il y a un manque certain, de l'ordre d'un dixième : c'est ce qui a fixé notre attention ; le déficit s'est expliqué tout naturellement lorsque nous eûmes reconnu qu'une partie de l'acide II s'était transformé en son isomère non hydrogénable.

Le liquide d'hydrogénation (avec les eaux de lavages du nickel) est additionné d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau tant qu'il se forme un précipité cristallisé ; celui-ci, essoré, séché, puis repris par la ligroïne donne des aiguilles fusibles à 124°, ayant l'aspect et le point de fusion de l'acide de Fargher et Perkin (également en mélange) ; chauffé avec un peu d'acide chlorhydrique, l'acide récolté dégage du gaz carbonique avec production de l'odeur particulière de l'époxy-2.6 heptène-2 ou diméthyl-2.6 dihydro-2.6 pyran-1.4 (schéma V). Il n'y a pas de doute sur la formation de l'acide III.

Les premiers cristaux de la liqueur d'hydrogénation étant séparés, on acidifie franchement et on épuise par l'éther à plusieurs reprises. La solution étherée, séchée sur sulfate de sodium puis amenée à petit volume abandonne de gros cristaux (fus. à 91°) de l'acide dihydrogéné, imprégné d'une huile plus ou moins abondante. L'huile distillée dans le vide (à 139-140° sous 16 mm.) donne

un liquide visqueux incolore qui abandonne très lentement encore les mêmes cristaux (fus. à 91°) que précédemment. De toute vraisemblance, les cristaux représentent un des racémiques prévus : l'huile, une solution saturée de ce racémique dans un autre racémique. Il y a lieu de supposer que l'acide initial II est une forme pure d'un des deux racémiques possibles (ayant les CH_3 en *cis* ou en *trans*) et que l'hydrogénation s'est limitée à la production de deux nouveaux racémiques prévus issus de ce racémique (*cis* ou *trans*). 34,8 g. d'acide du dimère de l'aldéhyde crotonique fournissent quelques grammes de cristaux fus. à 124° , beaucoup d'acide fusible à 91° et un peu d'acide resté liquide jusqu'ici.

Quoiqu'il en soit, n'ayant pas pour le moment besoin d'éclaircir les isoméries, nous ne nous occuperons que de l'acide cristallisé. C'est un corps incolore d'odeur faible, soluble dans 14 p. d'eau à la température ordinaire, très soluble dans la plupart des solvants organiques, moins dans la ligroïne, de la solution chaude de laquelle il cristallise aisément par refroidissement. De sa solution étherée, il se sépare par évaporation lente en beaux et gros prismes, apparemment clinorhombiques, souvent de forme primitive, fusibles à 91° . L'analyse a donné 0/0 :

C, 60,8 ; H, 9,2 au lieu de C, 60,76 ; H, 8,86 pour $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$.

Nous rappelons que Douris (5) avait hydrogéné l'époxy-heptène-méthylolique, en présence de platine ; il n'obtint qu'un liquide et pas de cristaux.

Dosage de l'acide éthylénique en 2 en présence d'acide éthylénique en 3. — L'obtention de l'acide de Fargher et Perkin au cours de l'hydrogénation posait le problème de son origine. Cet acide aurait pu préexister ou exiger l'hydrogénation concomitante pour se former. Pour résoudre ces questions, de nouvelles expériences étaient nécessaires et, plus particulièrement, il importait de pouvoir doser l'acide de Fargher et Perkin en présence de l'autre ; c'est très facile en vertu de la propriété que possède le premier de se décomposer quantitativement en gaz carbonique et époxy-heptène par chauffage, tandis que l'acide du dimère et son produit d'hydrogénation restent indemnes.

Pour faire un dosage, on introduit 0,04 g. à 0,10 g. d'acide dans un tube de verre un peu résistant de 6 à 10 cm^3 de capacité : on fait le vide parfait au moyen de la trompe à mercure et on scelle. On porte ensuite à $160\text{--}170^{\circ}$ pendant une demi-heure dans un bain d'huile. On ouvre le tube sur la cuve à mercure et on mesure le volume de CO_2 formé. (Il est intégralement absorbé par la potasse). Voici quelques résultats :

	I	II	III
Acide éthylénique en 3.....	0,063 g.	0	0,103 g.
— en 2.....	0	0,0427 g.	0,014
CO_2 formé ($0^{\circ}\text{--}760$ mm.).....	0	6,2 cm^3	2 cm^3
CO_2 théorique.....	0	6,13	2,01

Isomérisation de l'acide II en l'acide III. — Les expériences suivantes montrent qu'elle est bien indépendante de l'hydrogénation.

1^{re} Expérience. — On agite dans une bouteille pendant une heure, vec 4,5 g. de nickel Raney, 5 g. d'acide éthylénique en 3 additions de soude en très léger excès au delà de la neutralité à la phthaléine du phénol et portés à un volume de 50 cm³; après décantation et lavage du catalyseur, on ajoute au liquide filtré 2,6 cm³ d'acide chlorhydrique concentré; il se forme immédiatement un précipité cristallisé pesant 3,35 g.; par chauffage on y dégage 3,5 0/0 d'acide isomérisé: 0,102 g. ont fourni 0,52 cm³ de CO₂. C'est peu, mais c'est certain.

2^e Expérience. — Aussi, avons-nous repris 3 g. de l'acide précédent à peine transformé pour le soumettre à une action plus prolongée, soit 6 heures d'agitation en présence de 4,5 g. de nickel, toujours en solution très légèrement alcaline. Cette fois l'acide précipité contenait 21 0/0 d'isomère: 0,0495 g. ont fourni 1,5 cm³ de CO₂.

3^e Expérience. — Nous avons présumé que la chaleur activerait la transformation; en fait, 5 g. d'acide éthylénique en 3 après addition de 3,2 cm³ de soude 10 N en 50 cm³ d'eau, agités pendant une heure au bain-marie en présence de 4,5 g. de nickel ont fourni ensuite par addition de 2 cm³ de ClH concentré 1,5 g. d'un acide fondant déjà à 115°, pour atteindre 124° après une seule recristallisation dans la ligroïne. L'acide brut contenait 60 0/0 d'éthylénique et 2: 0,0567 g. ont fourni 4,8 cm³ de CO₂ (0° et 760 mm.).

4^e Expérience. — Cette fois, on a opéré comme dans l'expérience mais sans nickel. L'acide précipité, en opérant sur 0,10 g. n'a pas fourni la moindre trace de CO₂.

L'isomérisation est donc bien due au nickel.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) M. DELKINE, *C. R.*, 1910, **150**, 394, 535; *Ann. Chim. Phys.*, **48**, 1909, 136; 1910, **20**, 389.
- 2) G. BENSON et A. CADENHEAD, *Chem. and Ind.*, 1934, 53, 50. — Voir aussi *Chem. Zentr.*, 1934, **11**, 842.
- 3) K. BERNHAUER et K. IRRGANG, *Ann. Chem.*, 1936, **525**, 43.
- 4) R. G. FARGHER et W. H. PERKIN, *Chem. Soc.*, 1914, **105**, 1353.
- 5) R. DOURIS, Thèse Fac. Sc., Paris, 1913, p. 72.

N° 46. — Des alliages manganèse-bismuth; par E. MONTIGNIE.

(23.12.1937.)

Le diagramme de solidification ne comporte qu'un composé défini: MuBi, deux points de transition et un eutectique.

Successivement étudiés par Arrivant (1), Békier (2), Parravano et Perret (3), Siebe (4), les alliages manganèse-bismuth ne sont cependant pas suffisamment connus.

- 1) ARRIVANT, *C. R. Soc. Sc. Phys. Nat. Bordeaux*, 1905, 8 juin.
- 2) BÉKIER, *Int. f. Metallog.*, 1914, **7**, 83.
- 3) PARRAVANO et PERRET, *Gazz. Chim. Ital.*, 1915, **1**, 45-392.
- 4) SIEBE, *Z. anorg. Chem.*, 1919, **108**, 161.

Arrivant considère comme peu probable l'existence de combinaisons définies. Békier, Parravano mettent en évidence un composé auquel ils donnent la formule $MuBi$ et un eutectique à faible concentration en manganèse. Siebe prétend que du côté du bismuth, les quatre tronçons de la branche descendante du liquidus correspondent à la formation de composés définis.

Il était intéressant de reprendre la question, de préparer et d'étudier les propriétés de ces nombreux alliages.

Nous n'avons pas eu de peine à reconstituer l'alliage $MnBi$ qui se comporte comme un composé défini analogue à $MnAs$, $MnSb$ obtenus par Arrivant.

Pour la teneur de 98 0/0 de bismuth, il se dépose comme l'a indiqué Békier un eutectique; mais les deux points singuliers de la courbe de Siebe ne correspondent nullement à des composés définis, ce ne sont que des points de transition.

Pour ces teneurs en bismuth qui devraient correspondre aux formules $MnBi_2$ et $MnBi_3$ (Bi 0/0 = 88,38 et 91,94) on obtient des composés révélant au microscope des cristaux de bismuth noyés dans une masse de $MnBi$.

Ces composés sont très fragiles, très facilement attaqués à froid par les acides dilués. ClH donne un dégagement d'hydrogène et un résidu de bismuth pur, une solution renfermant les ions Mn^{++} et Bi^{+++} . L'acide azotique les dissout entièrement.

Nous ne nous étendrons pas davantage sur ces produits qui n'ont aucun intérêt pratique.

(Laboratoire de l'auteur, 112, rue de Dunkerque, Tourcoing.)

N° 47. — Dispositif permettant une ascension linéaire de la température d'un four en fonction du temps; par M. Pierre DUBOIS.

(31.1.1938.)

L'intérêt du dispositif est de permettre la réalisation, à bon marché, d'un régulateur robuste pour l'ascension linéaire, en fonction du temps, de la température d'un four électrique.

Il est assez utile, dans l'étude de la décomposition thermique des combinaisons à l'aide d'une balance à enregistrement photographique et dans l'analyse dilatométrique, non différentielle, d'avoir une ascension linéaire de la température en fonction du temps.

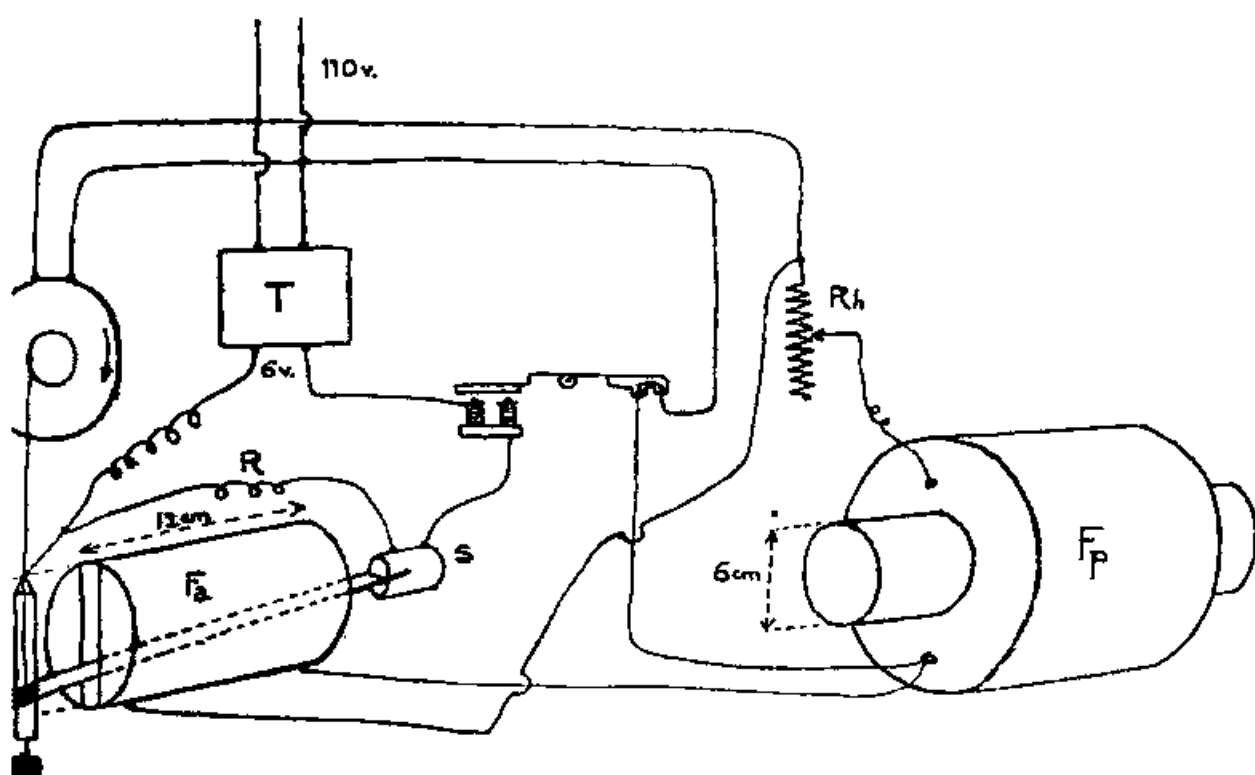
Indépendamment du four à cycle thermique imposé, de Chévenard, qui permet de régler, dans des conditions variées, l'évolution de la température d'un four, plusieurs dispositifs ont été réalisés au laboratoire de M. Guichard, pour obtenir une ascension linéaire de la température en fonction du temps.

P. Vallet (1) a utilisé un régulateur à mercure placé dans un four auxiliaire, monté en série avec le four principal. Schreiber (2) avait imaginé, aussi, un système de réglage assez voisin.

J'avais utilisé (3) un dispositif un peu différent. Le four principal était réglé par une sorte de dilatomètre à air, chauffé par un courant pris en dérivation sur ce four. Le montage en dérivation permettait, d'ailleurs, d'utiliser le régulateur pour un four quelconque (4).

Le dispositif que je viens de réaliser est basé sensiblement sur le même principe. L'emploi d'un bilame permet de se passer du mercure dont la surface est rapidement souillée par l'étincelle de rupture. Par ailleurs, le montage est facile et peu coûteux.

Voici, avec quelques détails de construction, la description du fonctionnement de ce nouveau régulateur.



Le moteur d'horloge électrique M est alimenté par le secteur alternatif. La poulie, fixée sur l'arbre, permet de soulever, avec une vitesse constante, une lame de verre guidée par une fente pratiquée dans le bilame et maintenue verticale par un léger contre-poids. Avec un jeu de poulies on peut, ainsi, soulever de 6 cm³ environ, en un temps variable, cette lame de verre. L'extrémité d'un fil de platine, fixé sur la lame, est, de temps à autre, au cours du chauffage, en contact avec une lamelle de platine, fixée en regard sur le bilame. Ce dernier est tenu par un support rigide, S à l'inté-

(1) P. VALLET, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, n° 103.

(2) SCHREIBER, Thèse Strasbourg 1932.

(3) P. DUBOIS, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, n° 151.

(4) L'idée du four auxiliaire à régulateur de mercure, monté en parallèle avec le four principal, pouvant fonctionner à température élevée et constante, est due à Lombard. Thèse Paris 1928.

rieur du four auxiliaire, F_a . Le courant d'alimentation de ce four auxiliaire et du four principal, F_p , est interrompu, comme le montre le schéma, quand le circuit du secondaire du transformateur, où se trouve une f.e.m. de 6 volts, se ferme au contact pointe-lame de platine. Une résistance importante, R , diminue l'étincelle de rupture. Le four auxiliaire est traversé par un courant d'environ 3 ampères qui chauffe l'enroulement bobiné, en utilisant une méthode que m'a indiquée G. Valensi, sur la paroi interne du four.

On réalise ce bobinage en disposant sur un cylindre de grosseur convenable plusieurs épaisseurs de papier filtre sur lequel on fait l'enroulement de nichrome. On applique, sur cet enroulement, une épaisseur d'environ un centimètre d'une pâte faite avec du silicate de soude et de l'alumine. Un petit courant sert au séchage progressif du four. Un courant plus fort permet, ensuite, de brûler le papier et de séparer le four du cylindre support. La partie arrière du four est obturée avec la pâte précédente mais on ménage, au centre du disque, une fente pour le passage du bilame. L'obturation partielle, en avant du four, est réalisée en laissant, suivant un diamètre, une ouverture formant une bande un peu plus large que le bilame. C'est dans cette ouverture que ce bilame s'incurvera sous l'action de la chaleur.

Le four auxiliaire, ainsi construit, s'échauffe et se refroidit rapidement. La température maximum à laquelle il est porté est de l'ordre de 350° . Le four principal, bien calorifugé, doit évidemment avoir une puissance suffisante pour atteindre la température maximum fixée dans le temps minimum adopté.

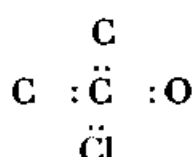
En choisissant convenablement la vitesse de soulèvement de la pointe de l'interrupteur en platine et en agissant sur le rhéostat R_i on peut réaliser une gamme de vitesses de chauffage du four principal extrêmement variées.

(Laboratoire d'Essais du Conservatoire des Arts et Métiers.)

BIBLIOGRAPHIE

Une nouvelle théorie électronique des réactions organiques, par HEOU-FEO TSEOU. Department of Chemistry National University of Chekiang, Hangchow Chine, 1937 (sans nom d'éditeur).

L'auteur présente sous ce titre une interprétation électronique des réactions organiques, qui est basée sur ce que dans une molécule organique, les octets se trouvent plus ou moins déformés par suite des actions exercées sur eux par les éléments voisins. Il considère la table périodique comme représentant une fonction continue des forces électriques des divers éléments dans leurs combinaisons. Le doublet de liaison doit alors se trouver plus rapproché de l'élément dont le noyau est le plus gros. On a ainsi, par exemple :



Les octets se trouvent de ce fait, plus ou moins compacts ou plus ou moins ouverts. Les réactions organiques peuvent s'interpréter d'après cet état des octets.

L'auteur propose d'appeler *Cathopode* un octet ouvert, c'est-à-dire dont les doublets, en totalité ou en partie, sont plus ou moins éloignés du noyau de l'élément dont ils font partie, et *Anopode* un octet compact, dont les doublets sont groupés suffisamment près de l'élément qu'ils entourent; les anopodes et les cathopodes sont appelés *Oropodes*; la formation d'un oropode est appelée *Oréciation*; le nitrométhane par exemple est un composé fortement orécié, tandis que le toluène est un composé faiblement orécié.

Certains éléments, comme l'hydrogène dans les groupements OH et NH₂, peuvent acquérir une activité comparable à celle de l'hydrogène dans ClH, en raison du caractère positif que prend cet hydrogène du fait de l'éloignement de son électron, lequel fait partie de l'octet compact de O ou de N. D'une manière générale, les réactions organiques tendent à la formation de composés moins oréciés, par le jeu des forces électrostatiques correspondant à l'arrangement des octets dans les combinaisons qui entrent en réaction.

Diverses réactions connues, d'addition, d'halogénéation, d'oxydation, de condensation, de substitution dans le noyau benzénique, etc..., sont interprétées de ce point de vue. Diverses théories sont discutées du même point de vue, notamment la règle de Markovnikoff qui est interprétée; les théories de Michael et de Scheibler sur la condensation acétylacétique, qui sont modifiées; la théorie de la tension de Bayer, qui est rejetée, les réactions de cyclisation s'expliquant par un déplacement d'électron, etc...

La façon de voir de l'auteur est assez voisine de celle que nous avons exprimée, en termes différents, et il nous semble de manière plus simple (C. R., 1936, 202, 740; *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 1073). La base fondamentale, position du doublet de liaison par rapport aux éléments liés est en effet la même.

Mais, peut-on dire que la table périodique représente une *fonction continue* des forces électriques des divers éléments dans leurs composés organiques. Nous ne le croyons pas; un certain nombre de faits expérimentaux indiquent en effet que la polarité d'un élément par rapport à un autre peut se trouver inversée suivant la nature de la combinaison dans laquelle tous deux se trouvent engagés. C'est le cas de la liaison C-Cl pour laquelle la polarité du chlore par rapport au carbone est inverse dans un dérivé acyclique tel que CH₃Cl ou C₂H₅Cl, et dans le chlorobenzène C₆H₅Cl. Il semble donc plus juste de considérer les *polarités relatives des éléments directement liés*, l'élément dont le doublet de liaison est le plus près ayant un caractère négatif par rapport à l'élément dont le doublet de liaison est le plus éloigné, ce dernier élément étant considéré

comme positif par rapport au premier. C'est ainsi que dans l'acide cyanhydrique :



le carbone aura un caractère négatif par rapport à l'hydrogène, et positif par rapport à l'azote. Les réactions ou regroupements dépendent des polarités des éléments en présence, ce qui est dit sous une autre forme par M. Heou-Feo Tseou.

D'autre part, la terminologie adoptée par cet auteur rend bien compte de ses conceptions. Mais est-il bien nécessaire d'introduire dans ce domaine une terminologie nouvelle, alors qu'il en existe déjà un trop grand nombre? On peut penser que cela a l'avantage d'éviter les confusions avec les terminologies anciennes. Il nous semble cependant que le seul mot de polarité, affecté d'un signe, peut suffire, si l'on envisage, comme nous l'avons fait, les polarités relatives des éléments directement liés.

Ce dont le chimiste a besoin, dans ce domaine, c'est d'une règle aussi simple que possible, susceptible de lui apporter une aide supplémentaire dans le cas où les formules habituelles de constitution ne suffisent plus. Dans l'état actuel, cette règle ne peut avoir qu'un caractère qualitatif, ce qui est déjà beaucoup si elle permet de faire des prévisions nouvelles. De ce point de vue nous devons louer l'effort de M. Heou-Feo Tseou, qui pourra contribuer à unifier les vues des chimistes organiciens dans le domaine des théories électroniques.

P. CARRÉ.

Les réactions des hydrocarbures purs, par EGLOFF G. (*Amer. Chem. Soc.*, Monograph series. Reinhold. Publ. Corporation. New-York 1937.

Le développement pris par l'industrie du pétrole a conduit à de très nombreuses études sur les hydrocarbures de toute nature, plus particulièrement en ce qui concerne le comportement de ces hydrocarbures vis-à-vis des traitements thermiques, avec ou sans catalyseur, ainsi que vis-à-vis des métaux usuels, des actions photochimiques, et des actions électriques. L'auteur a rassemblé les principaux travaux effectués dans ces domaines sur les hydrocarbures pris à l'état de pureté. Il expose successivement les résultats obtenus avec les hydrocarbures paraffiniques, oléfiniques, acétyléniques, aromatiques, cycloparaffiniques, cyclooléfiniques et terpéniques, ainsi que les théories relatives au mécanisme des phénomènes observés (cracking, polymérisation, regroupement des restes de scission, etc.).

La lecture de ce livre doit intéresser tous ceux qui s'occupent du traitement du pétrole brut ; elle leur permettra de bien connaître la manière dont se comportent les constituants du pétrole aux actions auxquelles ils se trouvent soumis.

P. CARRÉ.

ERRATUM

Mémoire MATHIEU, page 113, ligne 2, lire : 16.000°, au lieu de : 1600°.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 22 JANVIER 1938.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le Procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres :

MM. DÉBORDES, MOTTE, MIHAELOFF, D. BODROUX, D. GAUVIN, M. LETORT, M. PATY, WALDSCHMIDT-LEITZ, P. MASTAGLI, A. WEINBERG, D. DANIEL.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

M. GROSS (Armand), ingénieur E. I. C. P., Laboratoire de Chimie minérale de la Sorbonne, 2, avenue du Général-Maistre, Paris (14^e); présenté par MM. PASCAL et PRETTRE.

M. J. KANDEL, ingénieur-chimiste I. C. N., chef du Laboratoire de recherches des Etablissements L. LASERSON, 8, rue de l'Amiral-Courbet, Bois-Colombes (Seine); présenté par MM. L. PALFRAY et G. GIRE.

M. HUAN, Laboratoire de chimie organique, 1, rue Victor-Cousin, Paris (5^e); présenté par M^{lle} MONTAGNE et M. BLAISE.M^{me} Y. KHOUVINE, docteur ès sciences, chargé de Recherches à l'Institut de Biologie Physico-Chimique, 13, rue Pierre-Curie, Paris (5^e); présentée par MM. G. BERTRAND et G. URBAIN.

La Société a reçu le pli cacheté n° 747, déposé le 17 janvier 1938, par M. Roger VIEILLEFOSSE.

La Société a reçu les brochures suivantes :

Les hormones sexuelles. Leurs relations avec le cholestérol, par M. R. DELABY, professeur à la Faculté de Pharmacie. Extrait du *Journal de Pharmacie et de Chimie*. Doin et C^e, éditeurs, Paris, 1937.*Sur l'existence du radical OH à l'état libre parmi les produits de décomposition de la vapeur d'eau*, par M. H. GUÉRIN, docteur ès sciences. Extrait de la *Revue générale des Sciences*. G. Doin et C^e, éditeurs, Paris, 1937.

LE PRÉSIDENT donne la parole au Secrétaire général, M. DELABY, qui fait part à la Société Chimique du décès de M. CHARABOT dans les termes suivants :

Nous avons appris la mort de M. Eugène CHARABOT, ancien sénateur des Alpes-Maritimes, membre de l'Académie d'Agriculture, décédé à Juan-les-Pins des suites d'une longue maladie.

Membre de notre Société depuis 1896, il fut élu membre du Conseil en 1903.

Elève de FRIEDBL, puis de HALLER, sa thèse de doctorat, soutenue en 1900, a porté sur la genèse des composés terpéniques dans les végétaux : il a établi notamment que dans les organes où l'action chlorophyllienne est prédominante, les alcools prennent naissance et ensuite s'estérifient et se déshydratent aisément en hydrocarbures ; dans les organes où l'énergie respiratoire l'emporte sur l'assimilation, les alcools sont oxydés en aldéhydes ou cétones : ces résultats déduits de l'étude de divers *Citrus*, de la lavande, de *Mentha piperita* ont été confirmés sur *Artemisia Absinthium*, *Pelargonium species*.

Ce problème n'a cessé de le préoccuper, et de nombreux mémoires publiés dans notre *Bulletin* sur l'évolution des terpènes, sur les migrations des composés odorants, leur partage dans la plante, soit sous son nom seul, soit avec J. DUPONT, HÉBERT, LALOUÉ, MARCH, PILLET ou ROCHEROLLES, en fournissent une preuve tangible. En outre, il a apporté d'intéressantes contributions à l'analyse immédiate de nombreux parfums et il a effectué des recherches sur la distillation.

Nous n'aurions garde d'oublier l'ouvrage « Les Huiles essentielles et leurs principaux constituants », dû à la collaboration de E. CHARABOT, J. DUPONT et L. PILLET, publié en 1900 chez BÉRANGER, et magistralement préfacé par GRIMAUX.

A la famille de E. CHARABOT, la Société Chimique de France adresse l'expression de ses sincères condoléances et de ses sentiments attristés.

M. A. HOREAU, en son nom et celui de M. DELÉPINE, fait une communication intitulée : *Sur le dimère de l'aldéhyde crotonique. Hydrogénation catalytique de l'acide correspondant et transposition de sa double liaison par le nickel.*

Pour asseoir la constitution du dimère de l'aldéhyde crotonique, les auteurs ont entrepris l'hydrogénation de l'acide correspondant avec l'intention de comparer l'acide hydrogéné au produit de l'hydrogénation d'un acide isomère de constitution connue préparé par Fahgher et de Perkin.

La comparaison n'a pu être faite, ce dernier acide ne s'hydrogénant pas. Mais il s'est trouvé que l'acide correspondant au dimère de l'aldéhyde crotonique se transforme en acide de Fahgher et Perkin. Le problème de sa constitution s'est trouvé résolu *ipso facto*.

M. M. DELÉPINE expose ensuite quelques considérations sur la formation et les propriétés de la méthyl-2-amino-4-méthylal-5-pyrimidine.

Au cours de l'hydrogénation par le nickel de la méthyl-2 amino-4 cyano-5 pyrimidine, on observe fréquemment la formation d'un composé rouge orangé, peu soluble, qui est un complexe du nickel, avec la méthyl-2 amino-4 méthylal-5 pyrimidine. Par un traitement à l'acide acétique étendu chaud, on dissout ce complexe en le décom-

posant et l'aldéhyde se sépare par refroidissement. C'est un corps cristallisé, incolore, fus. vers 193° avec sublimation, donnant une oxime, une semicarbazone, une phénylhydrazone; une base faible donnant un chlorhydrate, un chloroplatinate, un picrate bien cristallisés; sa réduction donne l'alcool correspondant.

Ont pris la parole MM. VAVON et G. DUPONT.

M. Ch. MAYER communique sur les *Relations entre l'électron, le photon et les radiations lumineuses*.

M. Ch. MAYER, au cours de ses travaux sur le mécanisme des radiations lumineuses, a été amené à assigner au photon une énergie disponible en un temps T égale au double de la constante de Planck h . La puissance d'un photon de période T aurait une valeur $\frac{2h}{T}$ et la masse du photon serait alors exprimée par $\frac{2h}{Tc}$ ou $\frac{2h}{\lambda c}$ puisque $cT = \lambda$.

Etant donné que l'électron a maintenant un droit de cité bien établi dans la constitution des atomes, et ainsi dans le domaine de la chimie, l'auteur a cru intéressant de signaler l'existence de certains rapports entre le photon et l'électron.

Ayant attribué à la masse du photon en mouvement la valeur $\frac{2h}{\lambda c}$ il a été conduit à admettre que la charge électrique du photon est ce que l'on pourrait appeler sa masse au repos et serait égale à $\frac{2h}{c}$.

Les radiations électromagnétiques, calorifiques et lumineuses, ainsi que les rayons X et γ , seraient dues, d'après l'auteur, au mouvement rotationnel de 2 charges électriques $\frac{h}{c}$ égales et de signe contraire qui se déplaceraient suivant deux trajectoires hélicoïdales. Or, le rapport $\frac{h}{c}$, en prenant pour c la vitesse de la lumière dans l'air, est égal à 109598.10^{-42} ce qui, à des puissances décimales près, correspond à la constantes de Rydberg $R = 109.678$.

D'autre part, l'énergie mutuelle V produite dans le photon par l'existence de deux charges égales $\frac{h}{c}$, situées à une distance $2r$, peut être représentée dans le vide par $V_0 = \frac{h^2}{2rc^2}$.

En remplaçant h et c par leur valeur, on trouve $V_0 = \frac{4,77.10^{-74}}{2r}$. Comme on sait que la charge d'un électron est $e = 4,774.10^{-10}$, c'est-à-dire à peu près exactement le même numérateur que l'expression précédente, cela a amené l'auteur à conclure que la charge d'un électron est égale à 10^{-64} fois le carré du rapport de la constante de Planck h à la vitesse de la lumière c .

M. ALLARD fait remarquer la non homogénéité des équations transcrites par l'auteur et le met en garde contre des coïncidences qui peuvent être purement accidentelles dans le système d'unités adopté. M. LÉPAPE intervient dans le même sens.

Pesées continues et température linéairement croissante.

M. GUICHARD propose de répandre dans les laboratoires d'analyse les dispositifs qu'il a proposés, il y a quinze ans, de pesée continue et de température réglée, croissante ou constante selon les cas. Il suffit de placer la balance au-dessus du four de calcination, ce qui ne diminue aucunement la précision des pesées.

La pesée d'un corps chaud, hors du four, est faussée par un courant d'air ascendant, mais la pesée d'un corps chaud dans le four, presque clos, peut donner un résultat très exact.

Après le refroidissement, le poids d'un solide est faussé progressivement par adsorption d'air, ce qui est très facile à suivre par pesée continue, et l'on devrait généraliser cette règle de peser les solides aussitôt qu'ils sont froids.

Il est avantageux de transformer, en analyse, le carbonate de chaux en chaux vive, en suivant l'opération par pesée continue; on constate ainsi que cette opération est rapide et complète bien au-dessous de 900° et l'on est prévenu de l'instant exact de la fin de la décarbonatation.

Le dosage des métaux alcalinoterreux apparaît comme possible par cette méthode.

A la suite de cette communication, M. HACKSPILL montre que par des mesures enregistrées de variation de pression, à partir du vide, on peut mettre en évidence la décomposition successive des trois carbonates alcalinoterreux dans leur mélange.

M. GUICHARD se propose d'indiquer ultérieurement ce qui peut être réalisé, dans le domaine analytique, en suivant la décomposition fractionnée, par pesée continue, de mélanges de divers composés.

Ont pris également la parole MM. DUBRISAY, VAVON, DELÉPINE et G. DUPONT.

SÉANCE DU 11 FÉVRIER 1938.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le Procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Les membres réunis en Assemblée Générale élisent à l'unanimité M. GAULT Vice-Président.

Sont nommés Membres de la Société :

M^{me} J. KHOUVINE, MM. GROSS, J. KANDEL et HUAN.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

MM. KOHN (Armand), Ingénieur chimiste à la Cie Alais, Froges et Camargue, 24, avenue Jean-Jaurès, le Bourget (Seine), présenté par MM. FRÉJACQUES et SEON.

GUGGENHEIM (Markus), Chimiste, Docteur ès Sciences, Grenzachstrasse, 124, Bâle (Suisse), présenté par MM. G. KARL et DELABY ;

LABORATOIRE DE PHYSIQUE DU LYCÉE CARNOT, 145, boulevard Malesherbes, Paris, présenté par MM. PIAUX et CHAMPETIER.

Le pli cacheté n° 462 déposé par M. BASS a été réenregistré le 7 février 1938, pour une période de 10 ans, sous le n° 748.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

I. *De la sensation à la méthode de mesure*, II et III. *Essai historique sur les mesures en chimie*. Actualités Scientifiques et Industrielles n°s 566-567 et 568, par M. GUICHARD, Hermann et Cie, 1937.

M. GUICHARD présente et offre à la Société chimique ces trois fascicules qu'il vient d'écrire pour la collection Hermann dans une série qui porte le titre général : Philosophie et histoire des mesures.

Le premier fascicule « De la sensation à la méthode de mesure » analyse d'abord le rôle exclusif qu'ont joué les sensations, à l'origine des sciences, grâce à ce que ces sensations ont de quantitatif, puis l'élimination de ces mêmes sensations, au cours de l'évolution des sciences, au profit des méthodes de mesure. Les méthodes de mesure, création de l'esprit, ne demandent plus à la sensation que le minimum nécessaire pour que la science reste une image des phénomènes.

Le deuxième et le troisième fascicules sont un « Essai historique sur les mesures en chimie », en trois chapitres : « Avant Lavoisier, avec Lavoisier, après Lavoisier ».

Avant Lavoisier, la mesure s'était déjà installée dans les laboratoires, sous forme d'analyses plus ou moins inexactes et on s'était exercé à suivre certains éléments à travers leurs multiples combinaisons.

Avec Lavoisier, la mesure s'impose avec la Chimie et atteint, lorsque ce grand savant le juge nécessaire, une précision considérable ; c'est grâce à cette précision que la célèbre expérience de la calcination de l'étain en vase clos a prononcé la condamnation du phlogistique et montré définitivement la cause de l'augmentation de poids des métaux.

D'autres mesures de Lavoisier, bien que peu précises ont eu des conséquences importantes, telles l'analyse de l'eau ou de l'air. Le génie de Lavoisier n'était satisfait qu'avec des nombres et c'est avec lui que les chimistes ont pris définitivement confiance dans les mesures.

Après Lavoisier, de grands chimistes, Richter, Proust, Dalton tirent, de mesures très imparfaites, de grandes conséquences que

la génération suivante, avec Berzélius, Gay Lussac, Damas, sanctionne définitivement.

Au XIX^e siècle, les mesures de température, de pression et de nombreuses autres grandeurs ont fait de la chimie la science exacte que nous connaissons. Telle est l'évolution historique esquissée brièvement par l'auteur.

M. le PRÉSIDENT donne la parole à M. J. P. MATHIEU pour sa conférence intitulée :

Aperçus récents sur la stéréochimie des complexes minéraux.

L'exposé verbal sera limité à l'étude détaillée de l'évolution de deux questions :

1° La disposition des valences chez les complexes du platine tétracoordiné.

2° La configuration absolue des complexes hexacoordinés optiquement actifs.

A ce sujet, l'auteur se propose de faire l'examen critique de l'application aux complexes des principes de symétrie, des théories quantiques, et des méthodes physiques les plus récentes.

Cet exposé extrêmement clair et documenté, et qui fut longuement applaudi, paraîtra au *Bulletin*.

Société Chimique de France. — Section de Strasbourg-Mulhouse.

SÉANCE DU 3 DÉCEMBRE 1937, A MULHOUSE.

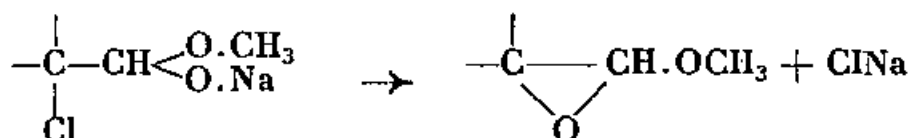
Présidence de M. BATTEGAY, Président.

Sur la structure de quelques dichloro- et di-alcoxyaldéhydes.

MM. KIRRMANN et LICHTENBERGER discutent la réactivité et la formule des aldéhydes substituées, préparées récemment par Lichtenberger et Naftali (*Bull.*, 1937, 4, 325), et dont la fonction aldéhyde est inerte au point de faire douter de leur structure.

Le spectre Raman de l'éthyl-2-dichloro-2.3-hexaual a permis d'établir nettement la structure aldéhydique de ce corps, grâce à la raie caractéristique 1739. Au contraire, le dérivé diméthoxylé, obtenu par action du méthylate de sodium sur cette dichloraldéhyde, ne présente aucune raie dans le domaine des liaisons multiples. Sa structure ne peut donc pas être aldéhydique. L'hypothèse d'une structure oxydique est compatible avec le spectre. On y trouve, en effet, une raie nette à 1268, c'est-à-dire dans la région où se place la raie caractéristique des oxydes d'éthylène d'après Lespieau et M^{lle} Grédy (*Bull.*, 1933, 53, 769).

On peut rendre compte, à la fois, de la facilité d'action des dérivés chlorés et du changement de structure dans la réaction en supposant une addition primaire du méthylate de sodium :



Sur la méthyl-1 cyclopentène-1 ol-2 one-3.

MM. J. et R. LICHTENBERGER exposent ce qui suit :

La synthèse de la méthyl-cyclopenténolone (méthyl-1 cyclopentanedione-2.3) en question, a déjà fait l'objet de travaux signalés par MM. J. Lichtenberger et G. Gabriel (Séance de la Section de Strabourg-Mulhouse du 30 mai 1937, Bulletin bimensuel du 15 octobre 1937) et, tout récemment, d'une communication de MM. H. Gault et J. Burckhard (Séance de la Section de Paris du 26 novembre 1937, Bulletin bimensuel du 1^{er} décembre 1937). Une nouvelle voie d'accès à cette cétone est rapportée, consistant à préparer, par condensation de l'ester oxalique et de l'ester glutarique selon Dieckmann (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1892, **25**, 965), l'ester cyclopentanedione-2.3 dicarbonique-1.4, puis à méthyler le dérivé sodé de cet ester par l'iodure de méthyle et à décarboxyler l'ester méthyl-1 cyclopentanedione-2.3 dicarbonique-1.4 ainsi obtenu. L'action d'autres agents d'alcoylation est aussi envisagée.

Etude de la composition des phases solides en équilibre avec des solutions saturées d'un ou de plusieurs sels.

R. FLATT et J. WILUELM exposent ce qui suit :

L'étude des systèmes constitués par un solvant ou plusieurs sels est souvent compliquée par la formation de cristaux mixtes dans les phases solides. Le procédé habituel pour la détermination de la composition des phases solides consiste à dissoudre les sels à température élevée et à laisser cristalliser une partie de ces sels par refroidissement au thermostat. Ce procédé ne peut pas donner de résultats précis, car pendant la cristallisation d'une ou de plusieurs phases, la composition de la solution varie et les cristaux formés au début ne sont plus en équilibre avec la solution finale.

Les auteurs décrivent un dispositif qui permet la cristallisation des phases solides dans un solvant dont la composition reste constante pendant toute l'opération. L'appareil se compose des parties suivantes : un récipient R, contenant la solution S saturée d'un sel A, placé dans un thermostat I à t° (par ex. 25°), une pompe de circulation à soupapes de mercure dans un thermostat II à $t + \Delta t$ (p. ex. 26°), un tube en V, contenant un peu de sel A solide, dans le thermostat II.

La solution S passe du récipient R dans la pompe de circulation

et se chauffe à 26° ; elle traverse ensuite le tube V et dissout un peu de sel A. La solution, retournant au thermostat I, fait cristalliser, dans le récipient R, une petite quantité de A dont la composition correspond à l'équilibre avec la solution. En faisant circuler la solution pendant un certain temps (quelques heures à plusieurs jours suivant la différence de solubilité du sel A à t° et $t + \Delta t^{\circ}$), on fait passer, dans le récipient R, par dissolution et recristallisation, tout le sel primitivement introduit dans V.

Le contenu de R est filtré; on analyse le sel non lavé. Connaissant la composition de la solution S et la teneur en solvant pur du sel humide, l'analyse du sel brut permet de calculer la composition de la phase solide pure.

Sur la dégradation thermique du cyanure de nickel.

A. PERRET et R. SAUSE.

Dans une étude récente (1), nous avons montré que les mélanges de cyanure de sodium et de chlorure de nickel anhydres chauffés sous vide entre 350 et 450° sont le siège d'une réaction faisant apparaître de la cyanamide.

Celle-ci disparaît aux températures plus élevées par décomposition en ses éléments. Ce comportement — par analogie avec de nombreux cas étudiés antérieurement — doit être le résultat d'une formation préalable de cyanure de nickel.

Nous nous sommes proposés de faire une vérification directe de cette interprétation en examinant l'évolution du cyanure de nickel anhydre sous l'action catalysante de la poudre de fer. Les conditions expérimentales ont été identiques à celles de l'étude de l'évolution des mélanges de cyanure de sodium et chlorure de nickel.

Voici les résultats obtenus :

$\text{Cl}_2\text{Ni} + 2\text{CNNa} + 20\ 0/0$ de fer réduit $(\text{CN})_2\text{Ni} + 20\ 0/0$ de fer réduit

Température	Teneur en NiNCN	Température	Teneur en NiNCN
350°	0,0 0/0	350°	6 0/0
400	12,1	375	9,8 0/0
450	10,5	410	11,2 0/0
500	0,0	425	5 0/0
		480	0,0 0/0

Il ressort de ces valeurs que le cyanure de nickel est bien le produit primaire de la réaction d'échange d'anions se produisant lors du chauffage du mélange salin. En outre l'instabilité thermodynamique de ce composé aux températures moyennes est révélée par sa transformation en cyanamide sous l'action catalysante du fer réduit.

(1) C. R., 1937, 205, 611.

*Etude du pouvoir oxydant de quelques sulfochlorures
et chlorosulfates.*

A. PERRET, A. BANDERET et R. SAUSE.

Les sulfochlorures alcoylés et arylés présentant, comme dérivés du chlorure de sulfuryle, un pouvoir oxydant bien accusé par le comportement de leur atome de chlore à l'égard des solutions d'iodure de sodium dans l'acétone. Cette propriété se manifeste par une libération graduelle d'iode et la formation de sulfinates de sodium.

Le rendement de la réaction est assez loin des exigences théoriques, car il est limité principalement par l'équilibre oxydo-réducteur sulfinates-iodure.

Avec les sulfochlorures, nous avons obtenu les taux limites de transformation :

Benzène sulfochlorure	69 0/0
<i>p</i> -Toluène sulfochlorure	57 0/0
Méthyl sulfochlorure.....	56,0 0/0

Par contre avec les benzène sulfobromure et sulfoiodure, une réaction beaucoup plus rapide donne comme taux limite respectivement 74 et 77 0/0.

Parallèlement à ce pouvoir oxydant, ces derniers composés mis en contact avec des solutions de bromure de lithium dans l'acétone libèrent rapidement du brome caractérisé par la formation de bromacétone.

L'état voisin de l'état métalloïdique des halogènes de ces composés est donc bien conforme aux particularités réactionnelles que devraient présenter les hypothétiques iodure et bromure de sulfuryle.

En résumé dans les dérivés sulfohalogénés arylés ou alcoylés les échanges d'électrons sont particulièrement faciles entre le soufre et l'halogène puisque, en fin de réaction, le soufre est à l'état sulfinique.

L'étude à ce point de vue des nouveaux chlorosulfates d'aryle récemment décrits par M. Denivelle (1) et celle des chlorosulfates d'alcoyles présentait un grand intérêt. Nous avons obtenu les résultats suivants :

Avec les chlorosulfates de phényle et d'éthyle, une libération rapide d'iode se produit conformément à l'équation :



mais il est impossible d'en faire le titrage direct par le thiosulfate de Na, car à la différence des sulfinates, ces sulfites d'aryle ou d'alcoyle s'oxydent instantanément par l'iode en présence d'eau.

Par colorimétrie et comparaison avec une solution acétonique

(1) L. DENIVELLE, Thèse, Paris, 1937.

d'iode stabilisée à l'iodure de sodium, nous avons trouvé que l'équation ci-dessus se vérifie à 70-80 0/0 avec le chlorosulfate de phényle et à 40-45 0/0 avec le chlorosulfate d'éthyle à la température ordinaire.

Le caractère plus oxydant du premier de ces composés se manifeste également par la formation de bromacétone lors de son action sur le bromure de lithium acétonique, tandis que le chlorosulfate d'éthyle ne donne pas lieu à cette réaction.

Action du bromure de cyanogène sur les mono-amino-anthraquinones.

En son nom et en ceux de MM. E. RIESZ et F. ENGEL, M. BATTEGAY fait l'exposé suivant :

L'action des halogénures de cyanogène sur les amines primaires et secondaires mène, en général, en première phase, à des cyanamides et en seconde phase, avec un excès de l'amine mise en œuvre, aux guanidines correspondantes.

Les cyanamides formées peuvent, il est vrai, présenter, en outre, la tendance à une polymérisation qui, ainsi que le montre A. W. Hofmann, aboutit à la formation d'isomélamines.

Le bromure de cyanogène engagé sur les mono-aminoanthraquinones en milieu de nitrobenzène, par exemple, ne semble entrer en réaction qu'en tube scellé, à des températures d'au moins 170°. Dans ces conditions, la cyanamide n'est pas saisissable. La réaction se poursuit et fournit des résultats différents, selon que l'on opère sur la β - ou l' α -aminoanthraquinone. Si la première donne simultanément le dérivé de la guanidine et celui de l'isomélatrine tribromée, la seconde ne semble conduire qu'à des dérivés de l'isomélatrine (1).

Il est vrai, que ces résultats se modifient, lorsque les mêmes conditions opératoires jouent sur des produits de départ rigoureusement anhydres. Une partie relativement appréciable du bromure de cyanogène est alors transformée en bromure cyanurique, la β -aminoanthraquinone ne donne, pour ainsi dire, plus que de l'isomélatrine déjà signalée, et l' α -aminoanthraquinone fournit, comme produit de réaction dominant, une substance violet foncé, insoluble, fondant au dessus de 300°. Celle-ci réduite, par l'hydrosulfite de sodium, en milieu de soude caustique, forme une cuve rouge brun, où les fibres végétales se colorent, par teinture suivie d'oxydation, en une nuance bleu acier.

A cet égard, il convient de remarquer qu'également l'isomélatrine tribromée, dérivée de la β -aminoanthraquinone, constitue un colorant pour cuve, qui est jaune, tandis que le produit de réaction jaune formée par l' α -aminoanthraquinone n'en est point.

Comme suite au précédent exposé, M. BATTEGAY, au nom des mêmes auteurs, résume les résultats de leurs recherches sur

(1) M. BATTEGAY et E. RIESZ, C. R., 1937, 200, 2019.

Les acides benzoyl-2-cyanamido-5 ou 6-benzoïques.

La synthèse de ces acides est entreprise, dans l'intention de les cycliser et de saisir ainsi l' α - et la β -anthraquinonylcyanamide. Celles-ci, par polymérisation, doivent aboutir aux tri-anthraquinonyl-isomélamines qui sont les isomères des mélamines obtenues, par l'action du chlorure cyanurique sur les monoaminoanthraquinones (1), et qui comprennent, sous la désignation de « Jaunes Cibacron », des colorants pour cuve appréciés.

La préparation des acides précipités est effectuée en partant des acides benzoyl-2-nitro-5 ou 6-benzoïques, qui sont réduits, puis traités, en solution de bicarbonate de sodium, avec du bromure de cyanogène à la température du bain-marie bouillant.

Les acides recherchés sont séparés sous la forme de poudres blanches, insolubles dans l'eau, facilement solubles dans les alcalis et dans l'alcool. Elles se tassent, vers 200°, sans donner de fusion nette. Leur identification est contrôlée, par le dosage d'azote, et la détermination du poids moléculaire.

La transformation, par cyclisation, en dérivés de l'antraquinone se réalise, au moyen d'oléum de 20 0/0 qui, pour déclencher une réaction, exige un chauffage prolongé à 80-100°.

Dans le cas de l'acide benzoyl-2 cyanamido-6 benzoïque, il n'a été, toutefois, pas possible jusqu'à présent d'empêcher que le phénomène de la cyclisation ne soit accompagné de celui d'une hydrolyse qui affecte le groupe cyanamido et mène exclusivement à l' α -aminoanthraquinone.

L'acide benzoyl-2 cyanamido-5 benzoïque, par contre, permet de saisir, il est vrai, en très petites quantités, le produit de simple cyclisation, la β -anthraquinonylcyanamide jaune, laquelle se trouve, immédiatement, et presque intégralement polymérisée.

L'ensemble des produits formés, par l'oléum, est d'ailleurs, en réalité, plus complexe. Précipité par l'eau, cet ensemble comprend, outre la β -anthraquinonylcyanamide déjà citée, principalement la tri- β -anthraquinonyl-isoméline jaune insoluble, qui, identifiée par l'analyse, présente le même comportement chimique que le dérivé tribromé obtenu directement avec le bromure de cyanogène et la β -amino-anthraquinone, en particulier, vis-à-vis, d'acides minéraux aqueux. Ceux-ci hydrolysent, dans les deux molécules, de façon identique, les groupes carbonylimines.

La tri- β -anthraquinonyl-isoméline possède, par ailleurs, comme son dérivé tribromé, les propriétés tinctoriales de colorants pour cuve.

Mode de préparation du bromure cyanurique.

MM. M. BATTEGAY et F. ENGEL tirant parti des observations faites au cours de la réaction des monoaminoanthraquinones avec le bromure de cyanogène, montrent que ce dernier chauffé seul, en

(1. Brevet allemand N° 390201.

solution nitrobenzénique rigoureusement anhydre, à 200-220°, en tube scellé, conduit, d'une manière facilement reproductible, avec des rendements de 40 à 45 0/0, au bromure cyanurique cristallisé qui est recristallisable dans le même solvant.

Société chimique de France. — Section de Caen-Rouen.

SÉANCE DU 15 DÉCEMBRE 1937, à Caen.

Présidence de M. E. CHAUVENET, Président.

I. — M. G. WARCOLLIER, au nom de M. J. TAVERNIER et au sien, présente les trois communications suivantes :

Du rôle de l'acidité réelle dans la préparation et la conservation des cidres. — Cette étude a été entreprise principalement en vue d'éclaircir et d'expliquer la nature et les causes des phénomènes, tant d'ordre chimique que biologique dont le cidre est le siège, et de voir en particulier quelles conclusions pratiques on pourrait en tirer, en ce qui concerne l'étiologie des maladies et la mise en évidence de certaines fraudes.

Pour l'instant, les auteurs ont rassemblé de nombreux documents sur la valeur du p_H des jus de pommes, des cidres et des poirés.

Ils ont établi pour de nombreux cidres la courbe représentant la variation du p_H en fonction de l'addition de soude, c'est-à-dire la courbe de neutralisation et montré que le cidre est un milieu tamponné, c'est-à-dire susceptible de résister aux variations brusques de sa réaction. Cette propriété est liée principalement à la présence de tannoïdes constitués par des acides faibles, la neutralisation de ces substances se faisant entre p_H 7 et p_H 10. On a utilisé l'électrode à hydrogène.

Les auteurs ont étudié sur certains cidres les variations du p_H dues à l'action de corps chimiques apportés à doses variables : acides sulfurique, tartrique, citrique, malique, phosphates, chlorures de sodium, carbonate de sodium, tanin, etc. Ils ont enfin mesuré le p_H de nombreux cidres sains ou malades. L'étude sera poursuivie pour aboutir à des conclusions d'ordre pratique en cidrerie industrielle.

Purification des vinasses de distilleries de pomme avant leur rejet dans les cours d'eau. — Ce mode d'épuration à la chaux a déjà été signalé et mis en pratique dès 1929 par Warcollier et Le Moal. Il consiste essentiellement à additionner la vinasse d'abord de la quantité de chaux nécessaire pour neutraliser le jus et à ajouter ensuite une autre quantité de chaux suffisante pour alcaliniser la vinasse de manière à produire une floculation très nette. La vinasse bien déféquée et filtrée doit alors renfermer 1 g. à 1,27 g. de chaux (CaO) par litre.

Aujourd'hui les auteurs confirment les recherches antérieures ; ils ont déterminé le point isoélectrique ou plutôt la zone de floculation correspondant à un p_H bien déterminé. Dans les différents cas étudiés, la floculation a toujours lieu à un p_H voisin de 12.5. Les auteurs montrent l'intérêt : 1° de la récupération d'une partie de la chaux et sa réutilisation lors d'opérations ultérieures ; 2° du chaulage des vinasses à froid et non à chaud. Ils ont établi enfin que la carbonation des vinasses déféquées et limpides en vue de diminuer leur teneur en chaux avant leur rejet dans les cours d'eau, procédé déjà préconisé, mérite d'être mise en œuvre dans certains cas.

Métabolisme au cours du cycle de végétation des pommes. — Les recherches de plusieurs savants sur les émanations gazeuses des fruits ont montré notamment la présence d'éthylène et plus récemment d'acide maléique. En particulier, Elmer a affirmé que les pommes mûres dégagent des matières ayant une influence néfaste sur les tissus des jeunes plantes. Les auteurs ont entrepris des essais sur oignons, pommes de terre, graines de choux, radis, haricots, pois, essais qui confirment l'exactitude de l'affirmation de Elmer.

Toutes les graines, tubercules, bulbes, placés sous des cloches en présence de pommes mûres et en atmosphère confiné, ont subi un retard important dans leur germination du développement. Il y a action nettement défavorable des émanations sur la croissance des racines, la production de leur chevelu et sur la croissance des tiges. La recherche de l'éthylène n'a pas été entreprise. Dans un cas, on a trouvé parmi les émanations de l'alcool éthylique (29 mg. l'alcool pour un kilo de pommes) ; on n'a pas décelé d'acétaldéhyde.

II. — M. R. CHAUVENET expose ce qui suit :

*Remarques sur les composés d'addition du nitrate de zinc
avec les nitrates alcalins.*

La communication de l'auteur en date du 26 mai 1937 semblait accuser une contradiction entre les indications fournies par la mesure des chaleurs dégagées et celles des indices de réfraction : des densités, dans les mélanges de solutions de nitrates alcalins. Il y avait été signalé, en effet, que la courbe calorimétrique présentait des maxima en fonction de la composition, ce qui correspond à l'existence de composés d'addition, alors que les courbes indices ou de densités étaient linéaires.

En portant cependant en abscisse la composition des mélanges, en ordonnée, non plus la densité ou l'indice, mais la différence entre cette densité ou cet indice et la valeur qui résulterait de la règle des mélanges, on obtient des courbes qui, dans leur ensemble aux erreurs d'expériences près, accusent les mêmes maxima que les chaleurs de mélange. Les diverses méthodes sont donc bien concordantes ; le procédé calorimétrique est toutefois le plus sensible.

Société chimique de France (Section de Montpellier)

SÉANCE DU 23 DÉCEMBRE 1937.

*Présidence de M. GODCHOT, Président.**Élection du Bureau pour 1938.**Président :* M. MONNIER.*Vice-Présidents :* MM. CANALS et VIÈLES.*Secrétaire :* M. CALAS.*Les spectres Raman des poudres cristallines.*

MM. E. CANALS et P. PEYROT indiquent les difficultés auxquelles on se heurte, lorsqu'on désire obtenir les spectres Raman des poudres cristallines. La raie excitatrice étant surtout réfléchie donne un halo gênant pour l'observation des raies Raman de faible fréquence ; en outre le fond continu de la lampe est transmis avec une grande intensité. D'où la nécessité d'emploi de filtres complémentaires. A la suite d'Ananthakrishnan, les auteurs ont utilisé comme filtres des solutions d'iode dans le tétrachlorure de carbone et des solutions de nitrite de potassium et de chromate de potassium dans l'eau. Les corps suivants ont été étudiés : acide tartrique, tartrate de sodium, acide citrique, menthol, antipyrine, pyramidon, urotropine. Un mémoire détaillé paraîtra prochainement.

Sur l'hydrogénation de la camphorone et de la pulégénone en présence de métaux catalytiques.

M. Raymond CALAS, poursuivant ses recherches sur l'hydrogénation de la camphorone et de la pulégénone, fait connaître les résultats qu'il a obtenus en hydrogénant ces deux composés en présence de métaux catalytiques et en divers milieux.

a) En présence de nickel Raney, en milieu neutre comme en milieu alcalin, il obtient un mélange de deux cétones dont les semicarbazones ont pour points de fusion : 209° et 198°.

b) En présence de noir de platine, la cétone obtenue en milieu neutre a une semicarbazone F. 209°, tandis qu'en milieu acide acétique le composé qui se forme donne une semicarbazone F. 198°.

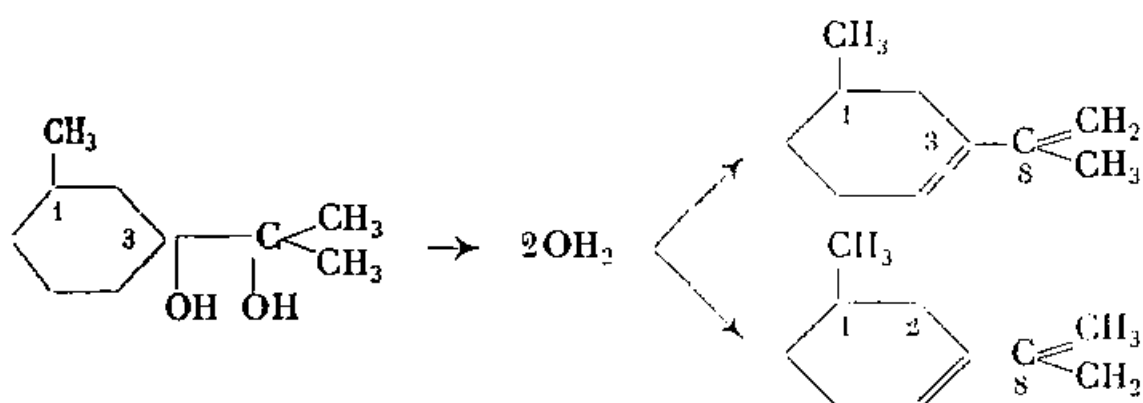
Les produits régénérés des semicarbazones correspondent aux deux dihydrocamphorones cis et trans théoriquement possibles : celui retiré de la semicarbazone F. 209° étant l'isomère trans, le

second, semicarbazone F. 198°, correspondant à l'isomère *cis*. Ces deux cétones présentent des propriétés physiques extrêmement voisines; les caractères de leurs dérivés et leur aptitude réactionnelle permettent seuls de les séparer et de les identifier.

Les résultats détaillés seront publiés ultérieurement.

Sur les carbures menthadiéniques obtenus dans la déshydratation des méthyl-1 cyclohexylisopropyl-3 pinacones active et inactive.

M. Marcel GONCHOT et M^{lle} Germaine CAUQUIL font connaître les résultats qu'ils ont obtenus dans la déshydratation des méthyl-1 cyclohexylisopropyl 3-pinacones active et inactive; cette déshydratation devant conduire d'une part à des *m*-menthadiènes actif et inactif et d'autre part à un mélange de cétones cyclaniques en C₆ et en C₇ :



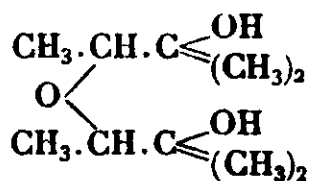
L'étude sélective de l'hydrogénation des carbures, d'abord par le nickel Raney, puis par le platine Adams a permis de passer des *m*-menthadiènes 2.8 ou 3.8 inactif et actif aux *m*-menthènes 3 ou 2 (*d+l*) et actif et finalement aux *m*-menthanes (*d+l*) et actif. Les constantes physiques de ces carbures sont les suivantes :

	Eb. ₇₄₅	$d_4^{25^\circ}$	$n_D^{25^\circ}$	R. M.		Tension superficielle	Parachor	
				Calculée	Trouvée		Calculée	Trouvée
<i>m</i> -menthadiène :								
2.8 ou 3.8 inactif....	184°	0,8519	1,5015	45,24	46,90	32,5	374	378
2.8 ou 3.8 actif.....	184°	0,8550	1,4960	45,24	46,46	32,4	374	379
<i>m</i> -menthène :								
3 ou 2 (<i>d + l</i>).....	165°	0,8154	1,4534	45,71	45,78	28,7	385	391
3 ou 2 actif.....	165°	0,8128	1,4519	45,71	45,80	28,7	385	391
<i>m</i> -menthane (<i>d + l</i>)..	167°	0,8042	1,4411	46,18	46,00	29,8	395	406
<i>m</i> -menthane [<i>l</i>].....	167°	0,8048	1,4330	46,18	46,13	29,5	395	405

Les spectres Raman de ces composés synthétiques se rapprochent assez de ceux indiqués par MM. Dupont, Dame et Lévy pour des carbures terpéniques de constitution voisine et d'origine naturelle. Quant au pouvoir rotatoire, il passe de $[\alpha]_{589} = -96^{\circ}95$ pour le *m*-menthadiène à $[\alpha]_{589} = +23^{\circ}34$ pour le *m*-menthène et à $[\alpha]_{578} = -1^{\circ}36$ pour le *m*-menthane finalement obtenu.

Sur les α, α_1 -tétraméthyl- β, β_1 -diméthyl-diéthylène-glycols (i) et (d + l) :
par M. M. GODCHOT, P. VIÈLES et G. JUMEL.

Un certain nombre de glycols à fonction éther-oxyde ont déjà été décrits par l'un de nous (Godchot, *C. R.*, 1927, 184, 820 et Godchot et Imbert, *C. R.*, 1932, 194, 379), en particulier deux composés répondant à la formule d'un α, α_1 -tétraméthyl- β, β_1 -diméthyl-diéthylène-glycol (oxyde de diméthyl-1.2 hydroxy-2 propyle) :



Ils étaient obtenus par action de CH_3MgI sur le mélange des deux dilactylates diéthyliques (i) et (d + l), tel qu'on l'obtient par le procédé indiqué par Jungfleisch et l'un de nous (*C. R.*, 1907, 144, 979). D'après leurs proportions respectives, ils avaient été considérés, l'un (F. 75°) comme le glycol (d + l), l'autre (F. 56°) comme le glycol (i). La même préparation a été reprise en partant des dilactylates diéthyliques (d + l) et (i), isolés à l'état pur, par estérification directe des acides correspondants en présence de SO_4Cu anhydre.

Le (d + l) dilactylate diéthylique conduit à un glycol F. 75°, ce qui confirme le résultat précédemment annoncé; le (i) dilactylate diéthylique fournit un glycol F. 73°, beaucoup plus soluble que le précédent dans les divers solvants organiques. Le produit fusible à 56° antérieurement décrit était vraisemblablement un mélange eutectique de ces deux glycols : en effet, par mélange des deux corps F. 75 et 73°, on retrouve, après cristallisation dans CCl_4 , un produit F. 56°. La déshydratation de ces glycols n'a pu, jusqu'à présent être réalisée (sauf par pyrolyse avec formation de produits gazeux), ce qui les rapproche du dérivé tétraméthylé préparé de la même façon à partir du diglycolate diéthylique et les distingue des dérivés tétraphénylés analogues, comme l'avaient déjà observé Imbert et l'un de nous.

Sur la teneur en cuivre de quelques eaux minérales françaises.

MM. P. CRISTOL et J. FOURCADE exposent ce qui suit :

La présence du cuivre a été décelée, d'une façon presque constante, dans les eaux minérales d'origine profonde en provenance de terrains cristallins ou volcaniques (Bardet J., *Thèse Sciences*, Paris, 1914), et en particulier, dans la grande majorité des eaux minérales du centre de la France (Golse J., *Thèse Médecine*, Bordeaux, 1933). Dans un petit nombre d'eaux minérales, le cuivre se trouve même en proportion assez élevée pour communiquer à ces

eaux des propriétés intéressantes; c'est notamment le cas, en France, pour les eaux de Trébas-les-Bains et de Balaruc-les Bains.

A l'aide de la méthode de microdosage du cuivre que nous avons mise au point (Cristol P., Fourcade J. et Waldes V., *Sur un microdosage simplifié du cuivre*, *Bull. Soc. Chim.* [5], 1934. 1, 1624) nous avons déterminé la teneur en cuivre de quelques eaux minérales françaises. Dans chaque cas, nous nous sommes naturellement assurés que les échantillons d'eau analysés n'avaient reçu aucun apport étranger de cuivre (par contact avec une canalisation ou un robinet en cuivre, par exemple) et nous avons soigneusement évité toute souillure par ce métal au cours des dosages.

Voici nos résultats :

Stations	Sources	Cuivre (en mg. par litre)
Trébas	St-Roch	2,01
Balaruc.....	Romaine	0,05 à 0,13
—	Bidon	0,05 à 0,11
Le Boulou.....	Torrent	0,008 (5)
—	Le Boulou	0,008
Tautavel.....	Rocher n° 2	0,006 (5)
Vais.....	St-Jean	0,006
Euzet.....	N° 2	0,005 (5)
Les Fumades.....	Zoé	0,005
Le Boulou.....	St-Martin	0,004 (5)
Lamalou.....	Bourges	0,004
Le Boulou.....	Clémentine	0,004
St-Amand.....	Vauban	0,003 (5)
Bagnols.....	Foulon	0,002 (5)
Perrier.....	"	0,002
Tautavel.....	Faille	0,001 (5)
—	Commandant n° 1	0,001 (5)
Les Fumades.....	Julia	0
— —	St-Pierre	0

Parmi les eaux étudiées, on constate que celle de la source Saint-Roch de Trébas-les Bains est de beaucoup la plus riche en cuivre, avec 2,01 mg. de ce métal par litre; ce chiffre concorde avec les résultats antérieurs de Denigès et M^{lle} Calassou. Après cette eau viennent celles des sources Romaine et Bidon de Balaruc-les-Bains, avec des teneurs en cuivre voisines et variant, selon le régime des sources, de 0,05 mg. par litre (hautes eaux) à plus de 0,1 mg. (basses eaux). Enfin, les dernières eaux de la liste ne renferment plus que très peu ou pas de cuivre.

Sur l'arsenic de quelques eaux de source du département de l'Hérault.

MM. P. CRISTOL et J. FOURCADE exposent ce qui soit :

On a depuis longtemps signalé la présence de l'arsenic dans diverses eaux de sources héraultaises, et en particulier, dans celles de Villecelle, de Lamaïou-les-Bains et d'Avène, lesquelles doivent vraisemblablement leur arsenic à la traînée d'origine volcanique qui s'étend, du sud au nord, à l'est de Bédarieux.

Nous avons été amenés à préciser quelle était la teneur en arsenic de l'eau d'Avène et quelles pouvaient être les variations de

cette teneur au cours de l'année, Nous l'avons fait en utilisant la méthode de Cribier (Cribier J., *Thèse Pharmacie*, Paris, 1921) selon la technique fixée par Delépine et Léonardon (Delépine M. et Léonardon M., *L'arsenic dans les eaux minérales*, *Ann. Inst. Hydrologie et Climatologie*, 1925, 111, 1-24). Cette étude, poursuivie de novembre 1936 à novembre 1937, nous a donné les résultats suivants :

Période de l'année	Arsenic (en mg. par litre)
Novembre 1936.....	0,04 à 0,06 (5)
Décembre 1936.....	0,02 à 0,04
Avril 1937.....	0,03 (5) à 0,05
1-15 Juillet 1937.....	0,05 à 0,08
15-30 Juillet 1937.....	0,11 à 0,12
Août 1937.....	0,05 à 0,06 (5)
Novembre 1937.....	0,04 à 0,05

Ces chiffres montrent que la teneur des eaux en arsenic a subi des variations assez importantes selon les périodes; la teneur maximum observée (15-30 juillet 1937) a correspondu à un débit particulièrement faible de la source, résultant d'une sécheresse persistante, puis le taux d'arsenic est bientôt redevenu moyen par suite du retour au débit habituel.

La teneur moyenne en arsenic que nous avons obtenue pour l'eau d'Avène — 0,06 mg. As par litre — n'est pas particulièrement élevée si on la compare à celles des eaux minérales du centre de la France, teneurs généralement comprises entre 0,1 mg. et 5 mg. par litre; néanmoins, eu égard à la faible minéralisation de l'eau d'Avène (0,72 g. par litre environ), sa richesse en arsenic est encore intéressante à noter.

A titre de comparaison, nous avons recherché et dosé l'arsenic dans un certain nombre d'eaux de source du département de l'Hérault utilisées pour l'alimentation. Nous avons obtenu les résultats suivants :

Communes	Arsenic (en mg. par litre)
Le Bousquet d'Orb.....	0,05 (3)
Villetelle (Gard).....	0,04 (5)
Cabrières.....	0,02 (8)
Nissan.....	0,02 (3)
Alignan-du-Vent.....	0,02
Gigean.....	0,02
Loupian.....	0,01 (6)
Capestang.....	0,01 (6)
La Salvetat.....	0,01 (5)
Lunas.....	0,01
Magalas.....	0,01
Ouveillan (Aude).....	0,01
Vic-la-Gardiole.....	0,00 (2)
St-Gervais-sur-Mare.....	0
St-Pons.....	0
Béziers.....	0
Quarante.....	0

La plupart de ces résultats, très faibles, n'ont pas de signification particulière. Remarquons seulement que parmi les eaux précédentes, c'est celle d'une localité voisine d'Avène, le Bousquet d'Orb, qui renferme le plus d'arsenic.

*Les lipides des tumeurs et la rapidité de croissance des cancers
(Cancer expérimental du Rat; tumeur de Flexner-Jobling),*

par MM. P. CRISTOL, P. MONNIER et J. FOURCADE.

Nous avons dosé dans la tumeur entière les lipides totaux et leur indice d'iode, le phosphore lipidique et le cholestérol, et par suite on peut calculer les pourcentages représentants des trois groupes principaux de lipides; phospholipides (par calcul du phosphore lipidique en lécithine) stériles et glycérides. Ces derniers sont désignés dans ce tableau sous le nom d'acides gras non phosphatidiques en négligeant le faible poids de glycérol combiné aux acides gras (moins de dix pour cent).

Rats.

	1	2	4	5	6
Poids frais (g.).....	4,3814	8,1283	20,3135	27,8912	32,1521
Lipides totaux 0/0 du poids sec.....	20,47	14,8	13,50	18,12	17,54
Indice d'iode.....	66	67	66,7	63	64
Phosphore lipidique 0/0 du poids sec.....	0,71	0,306	0,53	0,511	0,56
Cholestérol 0/0 du poids sec.....	1,56	1,38	1,59	1,70	1,21
Phospholipides (en lécithine).....	86,7	85,4	88,7	70,4	79,8
Cholestérol 0/0 des lipides totaux.....	7,7	9,3	10,2	9,3	6,9
Acides gras non phosphatidiques.....	3,6	5,3	1,1	20,3	13,3

Le taux des lipides totaux des tumeurs est essentiellement variable avec des chiffres allant de 14,8 à 20,47 0/0, soit une différence de près de 30 0/0. L'indice d'iode demeure beaucoup plus fixe n'oscillant qu'entre 63 et 67. Les taux les plus faibles sont donnés par les tumeurs les plus considérables.

Les constatations les plus intéressantes sont fournies par le pourcentage comparé des phospholipides, du cholestérol, et des acides gras non phosphatidiques. Les lipides totaux des tumeurs de Flexner-Jobling sont surtout composés de phospholipides et de très peu de glycérides.

Les tumeurs de faible poids et d'accroissement rapide sont très pauvres en acides gras non phosphatidiques, le minimum est d'ailleurs atteint lorsque la teneur ayant augmenté très rapidement pèse 20 g. environ. On peut dire qu'à ce moment les glycérides sont pratiquement absents. Passé ce stade, en même temps que la teneur s'accroît, d'ailleurs, moins rapidement elle se nécrose, et une partie de son tissu est en autolyse : les glycérides augmentent et les phospholipides diminuent.

Il existe aussi un parallélisme entre la teneur en phospholipides et le pouvoir proliférant des cellules cancéreuses. Cela confirme indirectement les travaux de l'un de nous (P. Cristol) sur la teneur en zinc des cancers, le rôle de cet élément dans la croissance des tumeurs, si l'on se souvient des travaux de Delezenne sur le parallélisme et la teneur en zinc des venins de serpent et l'hydrolyse des phospholipides et des acides nucléiques.

L'index phosphatidique des tumeurs nous paraît donc mesurer la malignité de celles-ci, au moins en ce qui concerne la rapidité de leur croissance. Nos résultats inédits sur ces tumeurs humaines confirment d'ailleurs absolument ce fait.

Action de la lumière solaire sur l'indice d'iode des lipides totaux, des acides gras totaux et des acides gras phosphatidiques.

1° En solution chloroformique ;

par MM. P. CRISTOL et P. MONNIER.

Au cours de recherches sur les variations qualitatives et quantitatives des lipides hépatiques du chien dans divers états physiopathologiques, nous avons constaté les faits suivants :

1° Une solution chloroformique de lipides totaux soumise à l'action de la lumière solaire se décolore graduellement, et complètement, après une exposition plus ou moins prolongée.

2° L'indice d'iode (déterminé par la méthode de Roscumand et Kuhnehn, microtechnique de Yasada, *Journ. of Biol.*, 1931, 94, 401) d'une solution chloroformique de lipides totaux ne varie pas si cette solution est conservée à l'obscurité. Cette solution exposée à la lumière voit son indice d'iode diminuer graduellement (après 73 jours d'exposition l'indice d'iode passe de 67 à 21).

Des modifications semblables paraissent se produire si l'on expose à la lumière solaire non plus les lipides totaux mais les produits d'hydrolyse de ceux-ci : Acides gras totaux, acides gras phosphatidiques.

Nombre de jours d'exposition...		1	2	4	8	13	23	31	73
Lipides totaux....	{ Obscurité.	64,9	64,6	67,9	64,6	66,4	67	66,8	67
	{ Lumière ..	64,9	64,7	55,9	48,9	50,6	48,3	32	21
Acides gras totaux.....	{ Obscurité.	96,3	98	97,1	97,7	99,7	98,9	96,8	96,3
	{ Lumière ..	96,3	96,3	93,5	93,5	94,2	96,4	70	65,1
Acides gras phosphatidiques.	{ Obscurité.					87,2	87,3	88,1	87,2
	{ Lumière ..					88,5	85,1	74,3	58,4

Action de la lumière solaire sur l'indice d'iode des lipides totaux.

2° En solution dans différents solvants. Influence de ces solvants ;

par MM. P. CRISTOL et P. MONNIER.

Pour expliquer la diminution de l'indice d'iode des lipides totaux en solution chloroformique, exposés à la lumière, plusieurs hypothèses peuvent être émises.

Sous l'action de la lumière solaire le chloroforme se décompose avec formation de ClH , l'acide chloroformique ainsi formé peut se fixer sur les doubles liaisons des acides gras non saturés, cette réaction d'addition est possible du point de vue chimique ; parmi les acides halogénés c'est l'acide chlorhydrique qui se fixe le plus difficilement.

Pour vérifier cette hypothèse des quantités égales de lipides totaux ont été mises en solution dans différents solvants, et ces solutions exposées à la lumière solaire (solution chloroformique, étherée, benzénique, et alcoolique).

Dans toutes ces solutions on note une diminution de l'indice d'iode. Les modifications observées sont à peu près identiques dans tous les solvants étudiés.

Il semble donc que cette première tentative d'explication doit être rejetée.

Société chimique de France. — Section de Lyon

SÉANCE DU 21 JANVIER 1938

Présidence de M. DCEUVRE, Vice-Président.

Sur la recherche du magnésium en analyse qualitative.

M. REMY-GENNETÉ communique ce qui suit :

Chacun sait les difficultés de diagnostiquer de façon sûre la présence du cation Mg par les moyens ordinaires de l'analyse chimique minérale. La vieille réaction de Schlagdenhauffen, appelée souvent « réaction à l'hypoiodite de magnésium » a été remise en honneur tout récemment par plusieurs chimistes qui l'ont étudiée.

L'auteur se pose la question suivante : peut-on *pratiquement* enseigner cette réaction comme une réaction sûre et l'insérer dans la méthode générale d'analyse qualitative ? Il répond à cette question en examinant en détail la théorie et surtout les différents modes opératoires préconisés ou possibles. Il conclut à l'affirmative et il indique un procédé donnant toute satisfaction et se résumant en deux points principaux :

1° Elimination des sels ammoniacaux, soit après le groupe du sulfure d'ammonium, soit après celui du carbonate d'ammonium, par ébullition et évaporation presque à sec en présence de chaux ;

2° Addition sur le résidu, après refroidissement, du réactif « l'iodure de chaux ».

En présence du cation Mg, on obtient un précipité brun-marron.

Une note détaillée, précisant toutes les conditions opératoires, paraîtra au *Bulletin*.

Sur la désulfuration fermentaire de l'acide thiolactique ; un nouveau ferment : la sulfurase.

MM. FROMAGEOT et MONBASHER ont continué leurs études sur la désulfuration fermentaire de différentes molécules organiques. Avec la collaboration de M. Desnuelle, ils ont étudié plus particulièrement la production d'hydrogène sulfuré à partir d'acide thiolac-

tique sous l'influence d'une préparation fermentaire acétonique obtenue en traitant *Bacterium coli* par l'acétone et l'éther.

Ils montrent tout d'abord que la réaction de désulfuration ne nécessite la présence d'aucun donateur d'hydrogène et n'est pas inhibée par l'acide citrique ; ce qui indique que le système fermentaire responsable de la désulfuration de l'acide thiolactique est différent de celui auquel est due la désulfuration de la cystéine. D'autre part, les auteurs recherchent la nature de la réaction accompagnant la formation d'hydrogène sulfuré. Ils montrent que cette réaction consiste en une hydrolyse du groupement suifhydryle qui est remplacé par un groupement hydroxyle avec production d'acide lactique. Il s'agit donc ici d'une saponification de l'acide thiolactique, considéré comme un ester suifhydrique. L'acide lactique produit a été extrait et caractérisé analytiquement, l'acide *d.l.*-thiolactique donnant, dans cette réaction, naissance à de l'acide *d.l.*-lactique.

Le ferment dont il s'agit ici est donc une nouvelle estérase : la sulfurase.

Etude sur la préparation et les propriétés des combinaisons de l'iode avec les sulfures, les sélénures et les tellures.

M. LEMARCHANDS et M^{lle} SAUNIER ayant réalisé des combinaisons de l'iode avec les oxydes d'argent et du mercure : Ag_2OI_2 , HgOI_2 et Hg_2OI_2 et avec les sulfures des mêmes métaux : Ag_2SI_2 et HgSI_2 , ont poursuivi leur étude en vue de rechercher si le sélénium et le tellure se comportent, dans ce cas précis, comme l'oxygène et le soufre. Des composés des sélénures, de formules identiques : Ag_2Sel_2 et HgSel_2 et de propriétés comparables : action de la chaleur, action des milieux à forte constante diélectrique, action du brome, action du magnésium et du zinc, ont été obtenus. Ces résultats rapprochent le sélénium des métalloïdes divalents. Tandis que le tellure s'en distingue en donnant des composés de formules : Ag_2Tel_6 et HgTel_6 dont les propriétés diffèrent de celles des combinaisons précédemment décrites.

De quelques propriétés physico-chimiques des métaux alcalins.

MM. LEMARCHANDS et ROUGEOT ont établi des formules du type

$$x = a + b \frac{\frac{C}{c}}{\log_{10} Z}$$
 où a et b sont des constantes, $\frac{C}{c}$ le rapport des chaleurs spécifiques et Z le nombre atomique de l'élément considéré. Ces formules donnent :

- 1° Les points de fusion ;
- 2° Les températures d'ébullition sous la pression normale et sous 1 mm. de mercure.
- 3° Les variations d'entropie à la vaporisation ;
- 4° Les chaleurs moléculaires de sublimation pour les trois métaux : K, Rb et Cs et parfois pour Na ; le lithium fait exception.

Les chaleurs de formation des oxydes sont une même fraction de l'énergie d'ionisation pour les alcalins et les alcalino-terreux qui subissent l'autoxydation directe; elles sont quasi proportionnelles aux températures de fusion et d'ébullition.

Les auteurs constatent également que les résultats expérimentaux d'Hackspill, Northrup, Leiman et Niven relatifs à la résistance électrique des trois métaux K, Rb et Cs sont reliés par une formule unique :

$$r_t = r \sqrt{\frac{C}{c}} Z T_{fr}^{\theta} \left(1 + \frac{\theta}{r}\right) 10^{-6}$$

Z étant le nombre atomique et θ la température réduite $\frac{T}{tf}$.

La même formule convient pour le sodium après substitution de $Z + 1$ à Z.

Cette étude établit l'importance du nombre atomique Z pour la coordination des propriétés physiques des éléments.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 48. — Recherches sur les orthophosphates d'uranyle ; par André CHRETIEN et Jean KRAFT.

(18.11.1937.)

Recherches, par des mesures de conductibilité électrique dont les indications sont contrôlées ou complétées par des analyses chimiques, des composés formés par action de l'acétate d'uranyle sur l'acide orthophosphorique et sur quelques orthophosphates solubles dans l'eau.

Les faits suivants sont mis en évidence :

1° L'addition d'acétate d'uranyle à un *o*-phosphate soluble mono, bi, ou trimétallique (K, Na, NH_4 ou Ca) conduit à un *o*-phosphate double neutre du type PO_4MUO_3 (M, métal monovalent) ;

2° L'*o*-phosphate monoacide $\text{PO}_4\text{H}\text{UO}_3$ se forme par action de l'acétate d'uranyle sur l'acide *o*-phosphorique.

Il réagit sur un excès de réactif et conduit à l'*o*-phosphate neutre d'uranyle $(\text{PO}_4)_2(\text{UO}_3)_2$, composé nouveau.

3° Le sel neutre d'uranyle se forme directement au sein d'une solution d'acétate d'uranyle additionnée d'acide *o*-phosphorique ;

4° Tous les *o*-phosphates d'uranyle, simples ou doubles, sont solubles dans l'acide *o*-phosphorique avec formation d'ions complexes, notablement éloignés de l'état parfait. Par dilution, ces solutions phosphoriques font apparaître tout d'abord l'ion UO_3^{++} puis abandonnent un précipité d'*o*-phosphate monoacide d'uranyle.

Tous les précipités sont à l'état d'hydrates.

Les réactions sont suivies d'une manière systématique par des mesures de conductibilité électrique. Les indications données par les courbes de conductibilité, quant à la nature des précipités, sont toujours soumises à l'épreuve de nombreuses analyses chimiques. Mais les précipités sont souvent gélatineux, visqueux même parfois ; leur séparation par les méthodes usuelles est très pénible et leur lavage pratiquement impossible. La centrifugation à grande vitesse (5000 tours par minute) permet d'arriver à des produits bien définis. La perfection du lavage est toujours contrôlée par voie chimique ou physique.

Les mesures de conductibilité sont faites à 18° en valeur relative à l'aide d'un pont de Kohlrausch, dont les résistances de comparaison, bobinées sans self et sans capacité, sont commutées à l'aide de balais équilibrés.

La cellule de mesures est un vase « becher » de 250 cm³ dont la partie inférieure porte deux électrodes de platine verticales de 1 cm² avec tiges soudées au verre qui plongent dans des contacts à mercure. La position relative des électrodes est rigoureusement fixe ;

la cellule se lave très facilement. Il est possible à l'aide d'une seule cellule d'utiliser toujours le même bras de proportion pour le pont, en faisant varier la dilution initiale de la solution.

La source de courant alternatif est une lampe au néon « Philips Crucia » branchée entre le secteur à 110 volts et le pont. La deuxième borne du secteur est reliée directement à la deuxième borne d'alimentation du pont. Le courant a une fréquence audible relativement pure. La détection se fait à l'aide d'un casque téléphonique sensible.

L'ensemble du montage permet de réaliser l'équilibre du pont avec suppression pratiquement complète du son, ce qui rend les mesures faciles et sûres; il est cependant avantageux de platiniser les électrodes.

Orthophosphate neutre d'uranyle.

On suit la variation de résistance d'une solution d'acétate d'uranyle additionnée progressivement d'une solution d'acide *o*-phosphorique. La résistance s'élève, d'abord lentement puis très rapidement, atteint un maximum et s'abaisse brutalement; la figure 1 reproduit l'un des diagrammes obtenus. L'allure des courbes et l'abscisse du maximum sont indépendantes de la dilution. Un pré-

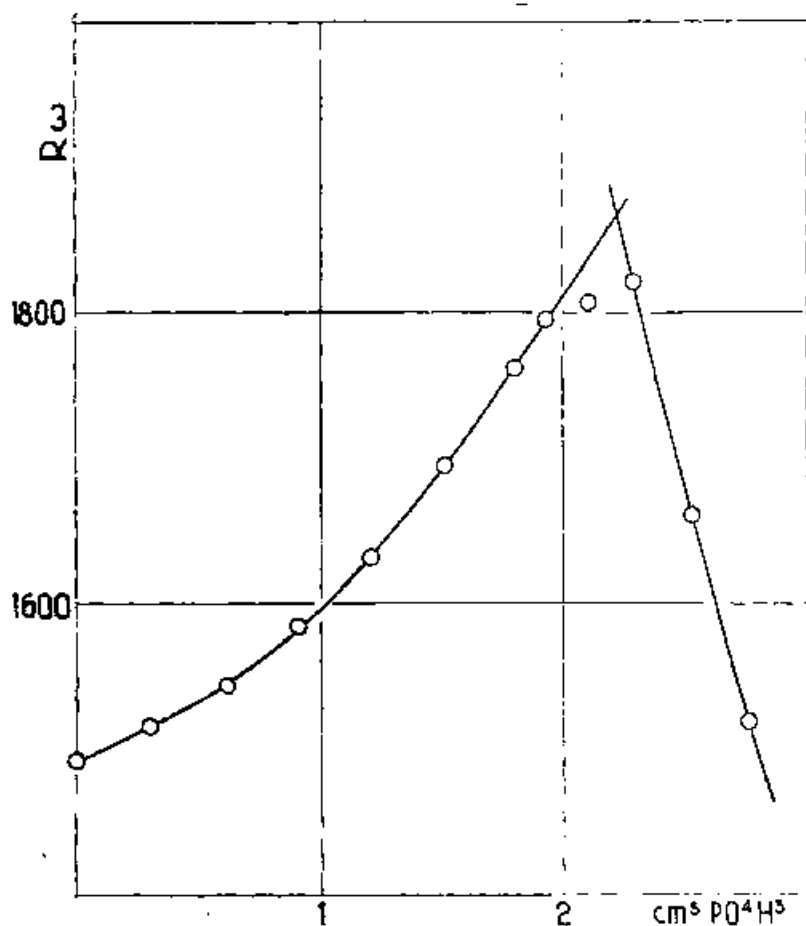


Fig. 1

ipité jaune apparaît dès le début de l'addition. Le maximum de résistance correspond toujours à l'addition de 2 mol. g. d'acide *o*-phosphorique à 3 mol./g. d'acétate d'uranyle; de plus, il marque la fin de la précipitation.

Les essais définitifs utilisent des solutions d'acétate d'uranyle dont la concentration s'étend de 125 à 600 mg. UO_2 pour 100 g. d'eau. Les nombres obtenus pour le rapport UO_2/PO_4 , relatif au maximum de résistance, sont toujours très voisins de 4,26, nombre théorique pour le rapport $3\text{UO}_2/2\text{PO}_4$. Le réactif est une solution d'acide o-phosphorique à 30/0; le volume d'acide ajouté au moment où la résistance maximum est atteinte ne dépasse jamais 5 cm^3 . Les très petits volumes de réactifs sont mesurés à l'aide d'une microburette graduée au 0,01 cm^3 ; les autres, en utilisant une burette graduée au 0,20 cm^3 .

Analyse. — Le précipité est gélatineux et se dépose difficilement. Il est séparé, en vue de l'analyse, par centrifugation avant la précipitation complète de l'uranyle.

Le phosphore est dosé à l'état de pyrophosphate de magnésium par l'intermédiaire du phosphomolybdate d'ammonium, composé facile à purifier par dissolution dans l'ammoniaque et reprécipitation par l'acide azotique. L'uranium est obtenu sous forme d'oxyde noir UO_2 , après précipitation du sulfure d'uranyle, calcination en oxyde vert U_3O_8 , puis réduction par l'hydrogène.

Voici des nombres :

	Sel mis en œuvre (mg.)	UO_2 (mg.)	PO_4 (mg.)	$\frac{\text{UO}_2}{\text{PO}_4}$	$\text{UO}_2 + \text{PO}_4$ (mg.)
I....	580,0	440,0	101,8	4,32	541,8
II....	532,0	402,0	94,3	4,26	496,3
III...	304,0	247,6	58,0	4,26	306,6

Le précipité renferme donc 2 groupements PO_4 pour 3 groupements UO_2 (nombre théorique pour le rapport $3\text{UO}_2/2\text{PO}_4$: 4,263). Ce résultat confirme l'indication donnée par les courbes des conductibilités.

Remarque. — L'uranium ne peut pas être précipité à l'état d'urate d'ammonium qui retient par adsorption du molybdène et conduit à un nombre variable et toujours trop grand pour le rapport UO_2/PO_4 , jusqu'à 5. Schoep et Steinkhuler (1) ont fait antérieurement une observation analogue.

Hydrate de l'o-phosphate neutre d'uranyle. — Le précipité séparé par centrifugation est humide. Il est séché à 20° en l'étalant en couches minces dans un dessiccateur à chlorure de calcium, relié à une trompe à eau en activité. Son poids reste invariable après une trentaine d'heures. Le sel sec est chauffé à l'étuve à 130° jusqu'à constance de poids. Il perd de l'eau à nouveau. Une nouvelle élévation de température à 160°, puis à 180°, n'entraîne aucune variation de poids. La perte rapportée à 100 g. de matière est la même si l'on chauffe un produit séché au dessiccateur non évacué.

Les analyses I et II du tableau précédent portent sur des produits séchés au dessiccateur. La différence en pourcentage entre la masse de sel mise en œuvre et la somme $\text{UO}_2 + \text{PO}_4$ est sensiblement égale à la perte de poids subie par le sel à l'étuve, soit 6,71 0/0.

Le produit chauffé à l'étuve (analyse III) donne une somme $\text{UO}_2 + \text{PO}_4$ pratiquement égale à la masse mise en œuvre.

Par suite, le composé anhydre renferme uniquement les groupements UO_2 et PO_4 . Ce ne peut être que l'*o*-phosphate neutre d'uranyle $(\text{PO}_4)_2(\text{UO}_2)_3$, qui précipite hydraté (I et II). Les pertes de poids subies par le sel sec à l'étuve correspondent approximativement à la formule $(\text{PO}_4)_2(\text{UO}_2)_3, 4\text{H}_2\text{O}$.

A notre connaissance, l'*o*-phosphate neutre d'uranyle n'a jamais été signalé, ni sous forme anhydre ni sous forme hydratée. Il est très hygroscopique.

L'hydrate est une poudre jaune, dense. Agité avec de l'eau, il donne un liquide qui ne manifeste pas la présence de l'ion UO_2^{++} au ferrocyanure, réaction fort sensible pourtant. La solubilité du sel est à 25° : 5×10^{-6} mol. g. par litre (mesures de conductibilité électrique); elle est donc comparable à celle du chlorure d'argent.

Le sel est insoluble dans l'acide acétique, mais il se dissout dans les acides minéraux usuels, même dilués.

La précipitation de l'*o*-phosphate neutre d'uranyle est encore mise en évidence par la courbe représentant la variation de résistance d'une solution d'acide *o*-phosphorique additionnée progressivement d'une solution d'acétate d'uranyle. La fin de cette courbe présente toujours un maximum très arrondi. Le prolongement des deux

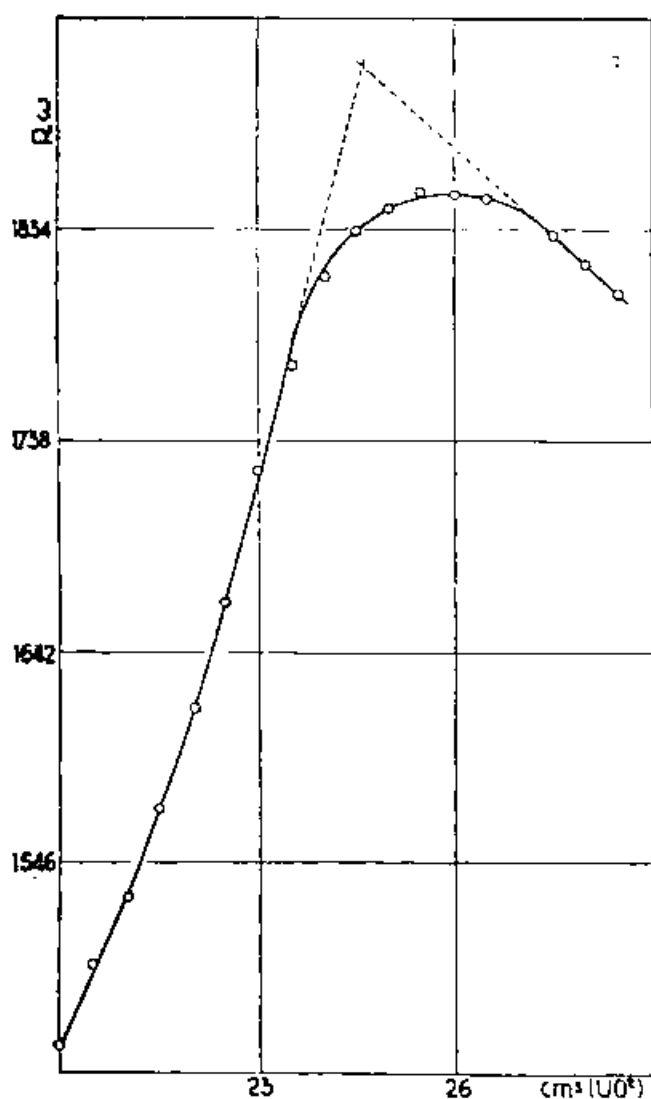


Fig. 2.

branches de courbe avoisinant ce maximum détermine un point dont l'abscisse, pratiquement indépendante de la dilution, correspond à un rapport UO_2/PO_4 très voisin de 4,26, nombre théorique relatif au sel $(\text{PO}_4)_2(\text{UO}_2)_3$. La figure 2 reproduit la partie utile de l'une de ces courbes.

Les essais portent sur des masses d'acide o-phosphorique comprises entre 50 et 230 mg. PO_4 pour 100 g. d'eau.

Orthophosphate d'uranyle monoacide.

Le produit formé au début de l'addition d'une solution d'acétate d'uranyle à une solution d'acide o-phosphorique présente un aspect tout différent de celui de l'o-phosphate neutre d'uranyle. Il est cristallin et se dépose rapidement, alors que l'o-phosphate neutre d'uranyle est gélatineux et se dépose mal. Sa séparation par filtration ordinaire et son lavage sont alors faciles.

L'analyse porte sur des produits séchés soit au dessiccateur soit à l'étuve à 140° jusqu'à poids constant.

Voici des nombres :

	Masse de précipité (mg.)	UO_2 (mg.)	PO_4 (mg.)	$\frac{\text{UO}_2}{\text{PO}_4}$	$\text{UO}_2 + \text{PO}_4$ (mg.)
(Séché à 140°).....	308,8	230	77,9	2,92	307,9
(Séché au dessiccateur).	853,4	530	184,2	2,87	714,3

Le rapport UO_2/PO_4 est voisin de 2,84, nombre théorique correspondant au sel monoacide $\text{PO}_4\text{H}\text{UO}_2$. De plus, la somme $\text{UO}_2 + \text{PO}_4$ est sensiblement égale à la masse de substance anhydre mise en œuvre, quand le sel est préalablement séché à 140° . Par suite, le produit formé au début de la précipitation d'une solution d'acide o-phosphorique par une solution d'acétate d'uranyle est l'o-phosphate monoacide d'uranyle $\text{PO}_4\text{H}\text{UO}_2$.

Ce sel précipite hydraté. Séché dans un dessiccateur à chlorure de calcium, à 20° , il subit une perte de poids si on le chauffe à 140° et devient anhydre :

Masse de sel sec	Perte de poids à l'étuve	Perte p. 100
379,2 mg.	53,3 mg.	14,05
849,7	121,9	14,35

Le nombre (H_2O , 0/0) qui correspond au trihydrate est 12,86, celui relatif au tétrahydrate est 16,44. Il est probable que le composé obtenu est l'hydrate $\text{PO}_4\text{H}\text{UO}_2 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, pour lequel le pourcentage de l'eau est 14,7. Cet hydrate n'a pas encore été signalé.

L'o-phosphate monoacide d'uranyle, anhydre ou hydraté, est une poudre cristalline jaune clair. Agité avec de l'eau, à 20° , il donne une solution qui manifeste la présence de l'ion UO_2^{++} , au ferrocyanure. Ce sel acide a donc une solubilité relativement élevée, alors que l'o-phosphate neutre d'uranyle est pratiquement insoluble. De fait, la solution saturée de l'o-phosphate monoacide d'uranyle présente une résistance faible comparée à celle de la solution saturée

sel neutre d'uranyle. Par exemple, dans les mêmes conditions expérimentales et à 20°, la première est de 800 ohms et la seconde dépasse 100.000 ohms.

Ainsi donc, au cours de l'addition d'acétate d'uranyle à une solution d'acide *o*-phosphorique, la formation de l'*o*-phosphate monoxide d'uranyle précède celle de l'*o*-phosphate neutre. D'ailleurs, si on considère dans son ensemble la courbe de conductibilité électrique correspondante, on voit que la partie montante de cette courbe est formée de deux branches sensiblement rectilignes raccordées par une très longue courbure. L'abscisse de l'intersection des deux parties rectilignes correspond approximativement à l'addition de 1 mol. g. d'acétate d'uranyle à 1 mol. g. d'acide *o*-phosphorique.

La figure 3 représente l'une de ces courbes. L'abscisse du point d'intersection des deux parties rectilignes est indépendante de la dilution et correspond toujours à un rapport UO_2/PO_4 s'écartant

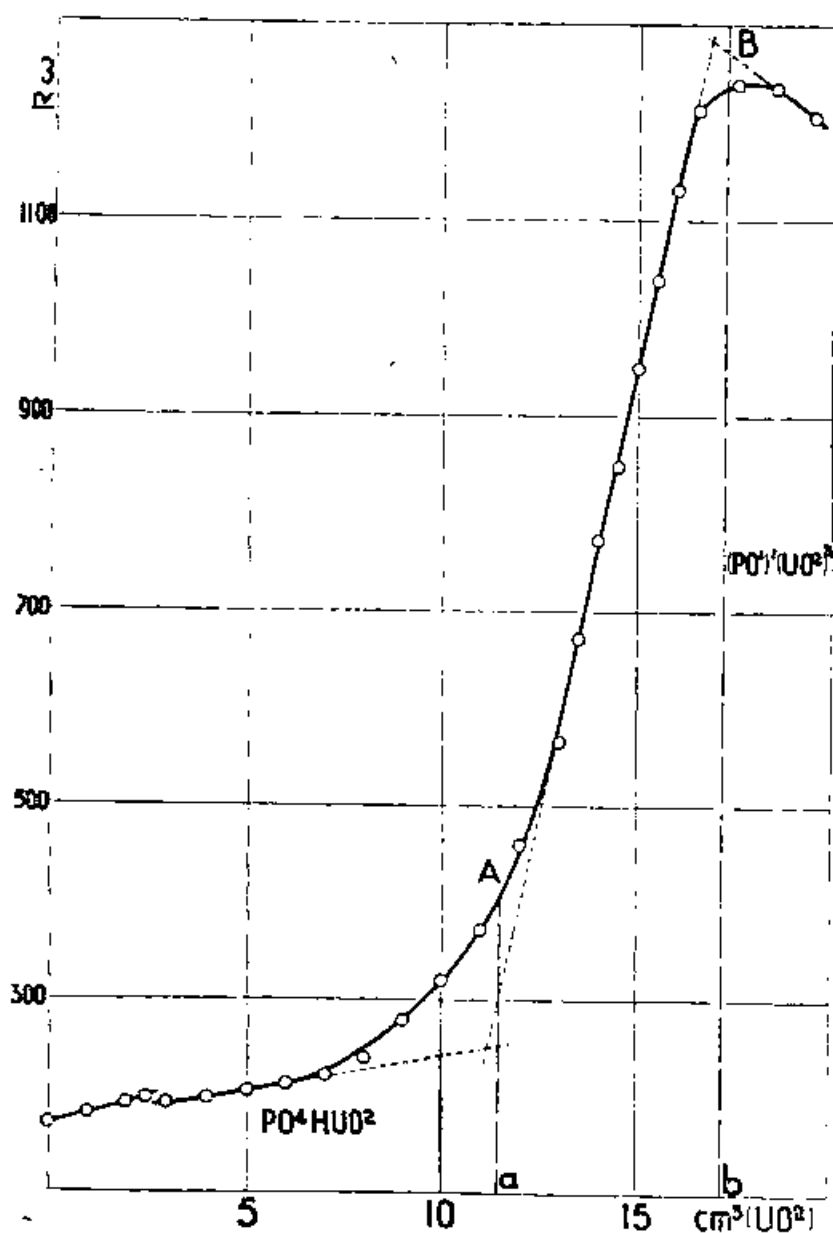


Fig. 3.

peu de 2,84, nombre théorique correspondant au sel $\text{PO}_4\text{H}_2\text{UO}_2$.

Les essais portent sur des masses d'acide *o*-phosphorique allant de 50 à 230 mg. PO_4 pour 100 g. d'eau.

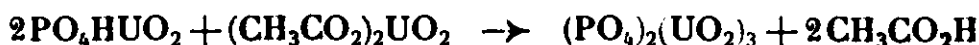
La courbe des conductibilités électriques d'une solution d'acide *o*-phosphorique additionnée d'acétate d'uranyle met donc en évidence la formation de l'*o*-phosphate neutre d'uranyle $(\text{PO}_4)_2(\text{UO}_2)_3$ et permet de déceler celle de l'*o*-phosphate acide $\text{PO}_4\text{H}_2\text{UO}_2$.

Un mélange d'acide *o*-phosphorique et d'acétate d'uranyle, avec léger excès d'acide par rapport à 1 UO_2 pour 1 PO_4 est représenté sur la courbe par un point voisin de A. Cet ensemble donne un précipité d'*o*-phosphate monoacide d'uranyle pur. lien est ainsi pour tous les ensembles dont le point figuratif est à gauche de la droite Aa. Par contre, si le point figurant l'ensemble est à droite de la ligne Bb, le précipité est de l'*o*-phosphate neutre d'uranyle pur. Enfin, si l'on analyse le précipité donné par un ensemble dont le point figuratif est situé entre a et b, le rapport UO_2/PO_4 varie de 2,84 à 4,26 à mesure que le point figurant l'ensemble s'éloigne de a et se rapproche de b. Le précipité est alors un mélange d'*o*-phosphate acide et d'*o*-phosphate neutre d'uranyle.

Ces faits conduisent à penser que la formation de l'*o*-phosphate neutre d'uranyle est due à l'action de l'acétate d'uranyle sur l'*o*-phosphate monoacide d'uranyle. L'accroissement rapide de la résistance à partir du point A serait alors dû à la formation du sel neutre pratiquement insoluble, et la longue courbure en A résulterait de la solubilité relativement grande de l'*o*-phosphate monoacide.

L'expérience suivante montre qu'il en est bien ainsi : une quantité connue d'*o*-phosphate monoacide d'uranyle est agitée avec de l'eau de manière à obtenir une solution saturée avec excès de sel. A cet ensemble, on ajoute une solution d'acétate d'uranyle titrée en UO_2 . La résistance de la solution s'élève lentement d'abord, puis brutalement, atteint un maximum aigu, puis s'abaisse. Ce maximum correspond à une quantité d'uranyle sensiblement égale à la quantité théoriquement nécessaire pour transformer tout l'*o*-phosphate monoacide mis en œuvre en *o*-phosphate neutre. On trouve, par exemple, 93,8 et 136,0 mg. UO_2 , alors que les nombres théoriques sont respectivement 94,1 et 135,1.

Le produit de départ, qui peut fixer de l'uranyle, est donc bien acide et la réaction suivante est totale :



Remarque. — Werther (2) aurait obtenu en 1848 un *o*-phosphate biacide d'uranyle de formule $(\text{PO}_4\text{H}_2)_2\text{UO}_2$, par évaporation lente d'une solution d'*o*-phosphate d'uranyle dans l'acide phosphorique dilué. Nos expériences ne donnent aucune indication permettant de soupçonner la formation de ce sel qui devrait apparaître dans le cas des solutions très riches en acide phosphorique, donc au début de l'addition d'acétate d'uranyle.

Complexe uranylphosphorique.

Nous avons négligé précédemment les phénomènes rencontrés tout au début de l'addition d'acétate d'uranyle à une solution d'acide *o*-phosphorique.

On observe un précipité qui disparaît par agitation ; corrélativement, la résistance de la solution s'élève, ce qui dénote la formation d'ions complexes. Puis un précipité cristallin d'*o*-phosphate monoacide d'uranyle se forme. La courbe de résistance, toujours montante, présente un crochet (Fig. 3), dont l'abscisse varie d'une expérience à une autre.

Ainsi, cette abscisse passe de 7,0 à 3,25, puis à 1,25 cm³ pour la même solution d'acétate d'uranyle, quand la concentration de l'acide phosphorique passe de 306,1 à 204,5 et à 102,2 mg. PO₄ pour 100 g. H₂O. Elle tend donc vers zéro lorsque la dilution croît.

D'autre part, une solution d'acide *o*-phosphorique additionnée d'une petite quantité d'acétate d'uranyle abandonne par dilution un précipité de phosphate monoacide d'uranyle hydraté.

En solution phosphorique suffisamment concentrée, l'ion UO₃⁺⁺ est masqué à ses réactifs usuels, même au ferrocyanure qui est très sensible. Mais, par dilution, l'ion UO₂⁺⁺ apparaît.

Enfin, l'*o*-phosphate neutre d'uranyle, et l'*o*-phosphate monoacide se dissolvent dans l'acide *o*-phosphorique.

Tous ces faits s'expliquent par la formation d'un complexe uranylphosphorique soluble, notablement éloigné de l'état parfait, qui se décompose par dilution en abandonnant un précipité d'*o*-phosphate monoacide d'uranyle hydraté.

Nous avons essayé de déterminer la formule de ce complexe par des mesures de résistance électrique. Pour cela, du phosphate neutre d'uranyle est introduit progressivement et en quantité connue dans une solution d'acide *o*-phosphorique à 25°. Il se dissout, et la résistance de la solution s'élève, ce qui s'accorde avec l'intervention d'un complexe. Puis un précipité cristallin apparaît ; l'analyse montre que ce précipité est de l'*o*-phosphate monoacide d'uranyle pur. Pendant la précipitation, la résistance de la solution reste sensiblement constante. Tout se passe comme si le phosphate neutre d'uranyle se transformait en phosphate monoacide par action de l'acide *o*-phosphorique.

La quantité d'*o*-phosphate neutre d'uranyle que l'on peut dissoudre, à température donnée, dans une quantité fixée d'acide *o*-phosphorique, sans provoquer l'apparition d'un précipité d'*o*-phosphate monoacide, dépend essentiellement de la dilution de la solution phosphorique. Elle diminue rapidement à mesure que la dilution augmente.

L'ion UO₂⁺⁺ n'est plus masqué au ferrocyanure bien avant l'apparition du précipité de phosphate acide. Enfin, si l'on opère en solution phosphorique concentrée (5N environ), les variations de résistance sont trop faibles pour permettre d'en tirer des conclusions sûres.

Ces faits excluent la possibilité de déterminer la formule du complexe uranylphosphorique par les courbes de résistance d'une

solution phosphorique en fonction des masses de phosphate neutre d'uranyle dissoutes. Mais ils permettent d'affirmer que ce complexe existe, qu'il est éloigné de l'état parfait et que, par dilution, sa décomposition conduit toujours au phosphate monoacide d'uranyle.

O-phosphate neutre d'uranyle et de calcium.

Une solution aqueuse d'o-phosphate monocalcique pur est additionnée d'une solution d'acétate d'uranyle. On mesure la résistance après chaque addition.

Contrairement au cas de l'acide o-phosphorique, un précipité jaune pâle apparaît dès le début. La résistance de la solution de phosphate s'élève, atteint un maximum, puis s'abaisse. L'abscisse (*fig. 4*), qui est déterminée avec une bonne précision, est indépendante de la dilution et correspond toujours à l'addition de 2 mol. g. d'acétate d'uranyle à 1 mol. g. de phosphate. Elle carac-

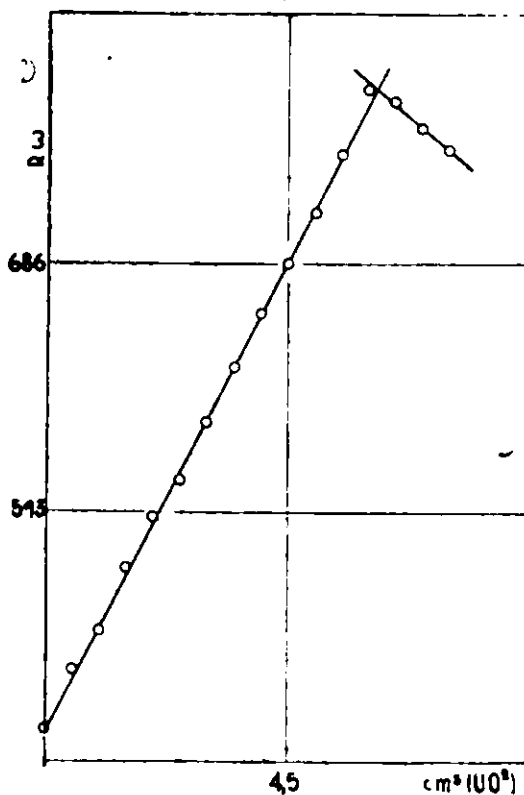


Fig. 4.

térise donc la formation d'un o-phosphate d'uranyle qui, comme l'o-phosphate monoacide d'uranyle, renferme 1 groupement PO_4 pour un groupement UO_2 . Cependant les deux composés ont des caractères opposés. Celui-ci paraît amorphe, ne se sépare que par centrifugation, est pratiquement insoluble. Sa solution saturée a une résistance élevée et ne manifeste aucune réaction en présence de ferrocyanure. De plus, par addition d'acétate d'uranyle, le précipité ne subit aucune modification, et la résistance de la solution s'abaisse.

Il est logique de penser que le composé obtenu dans le cas de l'*o*-phosphate monocalcique diffère du phosphate monoacide d'uranyle par la présence d'un atome de calcium à la place de l'atome d'hydrogène.

Une première série d'analyses du sel, portant sur les groupes UO_2 et PO_4 , montre, en accord avec l'indication de la courbe de conductibilité, que le sel renferme bien 1 groupement UO_2 pour 1 groupement PO_4 . Le produit est séché à 160° jusqu'à poids constant pour le rendre anhydre.

Masse de sel sec utilisée (mg.)	UO_2 (mg.)	PO_4 (mg.)	$\frac{\text{UO}_2}{\text{PO}_4}$	$\text{UO}_2 + \text{PO}_4$ (mg.)	Δ p. 100
402,0	341,1	120,1	2,84	461,2	6,26
981,4	685,0	236,7	2,89	921,7	6,08

La somme $\text{UO}_2 + \text{PO}_4$ est inférieure à la masse de produit anhydre mise en œuvre, et la différence rapportée à 100 g. de matière (Δ) est constante, aux erreurs d'expérience près.

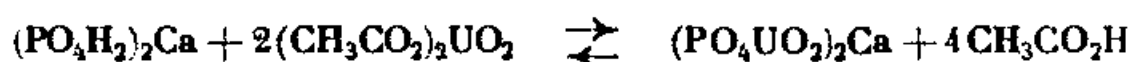
La présence du calcium dans le précipité est mise en évidence par ses réactions habituelles. De plus, le pourcentage de cet élément dans le sel mixte $(\text{PO}_4\text{UO}_2)_2\text{Ca}$ est 5,20, nombre voisin de la différence mise en évidence par les analyses précédentes.

Ces faits militent en faveur de l'existence de l'*o*-phosphate neutre d'uranyle monocalcique $(\text{PO}_4\text{UO}_2)_2\text{Ca}$. Le dosage du calcium permet de s'en assurer.

La précipitation du calcium à l'état d'oxalate, méthode usuelle, nécessiterait la séparation préalable de l'acide phosphorique et de l'uranium, sous forme de phosphomolybdate et d'uranate d'ammonium, précipités très absorbants. Les résultats sont inutilisables et fortement par défaut, même en redissolvant les précipités. A titre d'exemple : une analyse donne 8,6 mg. de calcium, alors que le sel en renferme 51. Il est possible que cet écart considérable soit dû à la formation d'un uranate double d'ammonium et de calcium.

Dosage indirect du calcium. — Une solution d'*o*-phosphate monocalcique pur, de titre connu en phosphore et en calcium, est additionnée d'un excès d'acétate d'uranyle de manière à précipiter complètement le phosphore. Après séparation du précipité, le calcium est dosé dans la solution mère par manganimétrie à partir du précipité d'oxalate.

Une analyse, que l'on peut considérer comme type, donne 1,2 mg. de calcium dans la solution mère, alors que la solution initiale en renferme 22,7 mg. Le calcium de la solution de phosphate monocalcique est donc précipité par l'acétate d'uranyle à l'état de phosphate d'uranyle et de calcium, mais la réaction n'est pas absolument totale :



L'addition d'un excès d'ion Ca^{++} , sous forme d'acétate, doit rendre complète cette réaction. Il en est bien ainsi. Une solution titrée d'*o*-phosphate monocalcique est additionnée d'une solution

titrée d'acétate de calcium, en quantités connues. De l'acétate d'uranyle est ajouté jusqu'à précipitation complète du phosphate. Dans ces conditions, la totalité du calcium introduit comme phosphate monocalcique passe dans le précipité. En voici un exemple :

Avant précipitation			Après précipitation	
Ca de l'acétate	Ca du phosphate	Ca total	Ca de la solution	Ca du précipité
34,9 mg.	68,1 mg.	103,0	34,5 mg.	68,4 mg.

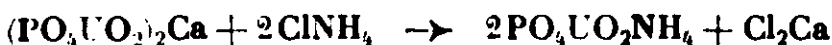
L'action de l'acétate d'uranyle sur le phosphate monocalcique conduit donc, par une réaction de simple précipitation, à un phosphate double neutre d'uranyle et de calcium de formule $(\text{PO}_4\text{UO}_2)_2\text{Ca}$. Ce composé est connu comme espèce minéralogique. Suivant son état d'hydratation, c'est l'*Austénite* ($12\text{H}_2\text{O}$) ou la *Bassetite* ($8\text{H}_2\text{O}$). Il a été préparé par action du nitrate d'uranyle sur des solutions acides de phosphate de calcium ou sur des mélanges d'acide phosphorique et de nitrate de calcium (Bergmann) (2), (Fairchild) (3). Les auteurs estiment que la présence d'un excès d'acide est indispensable pour obtenir un sel pur. Nous montrons que ce n'est pas le cas avec l'acétate d'uranyle.

Le phosphate d'uranyle et de calcium précipite hydraté. En effet, séché au dessiccateur à chlorure de calcium jusqu'à constance de poids, il subit une perte de poids par chauffage à l'étuve, est anhydre à 150° . Cette perte est toujours très voisine de 9,39 0/0, nombre qui correspondrait à l'hydrate $(\text{PO}_4\text{UO}_2)_2\text{Ca}, 4,5\text{H}_2\text{O}$. Le sel est très hygroscopique.

O-phosphate neutre d'uranyle et d'ammonium.

L'*o*-phosphate neutre d'uranyle et de calcium se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique. Si cette solution est additionnée d'ammoniaque, un précipité jaune gélatineux se produit. L'analyse montre que la solution mère ne renferme ni phosphore ni uranium; mais elle contient la totalité du calcium. Voici un exemple : 1,2670 g. d'*o*-phosphate neutre d'uranyle et de calcium, soit 65,9 mg. Ca, donne après dissolution dans l'acide chlorhydrique, puis précipitation par l'ammoniaque, une solution mère contenant 65,3 mg. Ca. Comme le précipité formé par l'ammoniaque renferme tout le phosphore et tout l'uranium mis en œuvre, et que le calcium est passé intégralement en solution, il y a eu substitution de 2 groupements NH_4 à 1 atome de calcium, avec formation de l'*o*-phosphate neutre d'uranyle et d'ammonium.

Cette substitution quantitative permet un dosage facile et exact du calcium dans l'*o*-phosphate neutre $(\text{PO}_4\text{UO}_2)_2\text{Ca}$. La réaction correspondante est assez inattendue; on pouvait penser à une simple reprécipitation du sel $(\text{PO}_4\text{UO}_2)_2\text{Ca}$ après neutralisation de l'acide chlorhydrique par l'ammoniaque :



Un phénomène analogue à celui-là a été observé par Lienau (4) :

déplacement du potassium dans le sel $\text{PO}_4\text{UO}_2\text{K}$ par l'ammonium.

L'*o*-phosphate neutre d'uranyle et d'ammonium $\text{PO}_4\text{UO}_2\text{NH}_4$ précipite hydraté. Lienau (4) l'a obtenu dès 1898 sous forme de trihydrate, par action d'une solution d'azotate d'uranyle sur une solution légèrement azotique d'*o*-phosphate d'ammonium biacide. Tout dernièrement, Palmqvist (5) a utilisé le même composé, qu'il obtient cristallisé, pour le dosage de l'acide *o*-phosphorique.

O-phosphates neutres d'uranyle et de sodium ou de potassium.

Une solution d'*o*-phosphate disodique, ou dipotassique, est additionnée progressivement d'une solution d'acétate d'uranyle. Un précipité jaune, gélatineux apparaît aussitôt. La courbe traduisant la variation de résistance de la solution en fonction du volume d'acétate ajouté (fig. 5) est formée de deux branches pratiquement rectilignes. L'abscisse du point d'intersection correspond à l'addition de 1 mol. g. d'acétate d'uranyle à 1 mol. g. de phosphate. Elle caractérise donc un composé qui renferme un groupe-

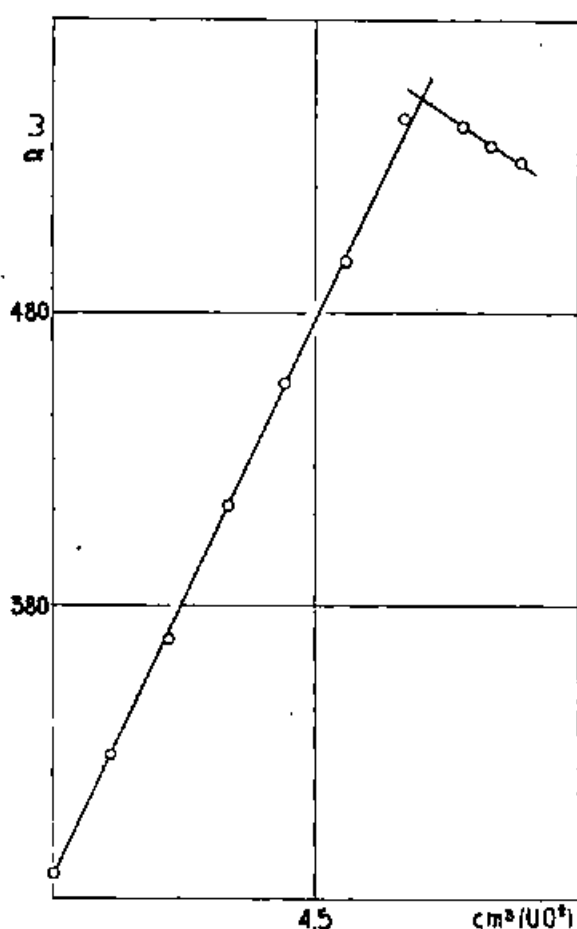


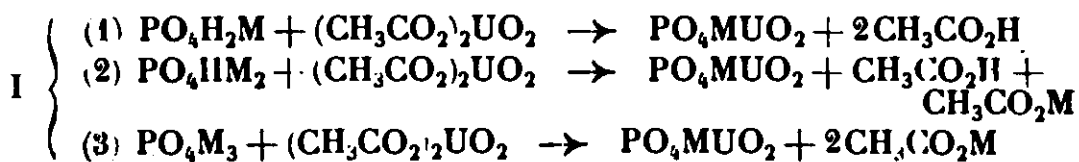
Fig. 5.

ment PO_4 pour 1 groupement UO_2 , comme l'*o*-phosphate monoacide d'uranyle. Mais le composé obtenu se dépose mal, est pratiquement insoluble, et ne subit aucune modification par action de l'acétate d'uranyle. Il diffère donc notablement de l'*o*-phosphate monoacide d'uranyle. Par contre, il se comporte d'une manière étroitement analogue à celle de l'*o*-phosphate neutre d'uranyle et de

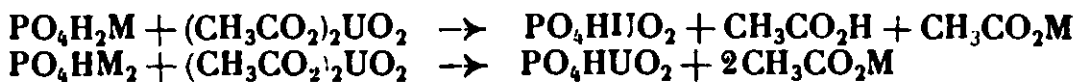
calcium, dont la formation a été bien établie précédemment. Le produit est donc probablement un o-phosphate neutre double de formule PO_4NaUO_2 ou PO_4KUO_2 , à l'eau d'hydratation près.

Si au lieu de partir des o-phosphates di, on utilise les o-phosphates mono ou même trisodique, et tripotassique, les phénomènes observés sont identiques. La courbe des résistances présente toujours une cassure caractérisant un o-phosphate neutre d'uranyle et de sodium, ou de potassium.

D'ailleurs, si l'addition d'acétate d'uranyle à un o-phosphate alcalin conduit réellement à un o-phosphate neutre double, l'une des trois réactions suivantes intervient, suivant le sel considéré :



alors que la formation de l'o-phosphate monoacide d'uranyle donnerait les réactions suivantes :



Le phosphate neutre alcalin ne pourrait conduire au phosphate acide d'uranyle PO_4HUO_2 , à moins d'envisager une hydrolyse.

D'après les réactions I, la solution mère, après précipitation complète du phosphate, doit renfermer de l'acide acétique dans le cas des phosphates monométalliques, un mélange tampon — acide acétique et acétate alcalin — dans le cas des phosphates dimétalliques, et de l'acétate alcalin pour les phosphates neutres. L'hélianthine doit donc faire apparaître une réaction acide, neutre ou basique. De nombreux essais faits d'une manière comparative ont vérifié cette hypothèse.

Il semble que les auteurs de travaux antérieurs n'ont jamais pensé à l'intervention d'un o-phosphate double neutre par addition d'acétate d'uranyle à une solution d'o-phosphate soluble, mono, bi ou trimétallique. L'o-phosphate monoacide d'uranyle est toujours seul mis en cause, en effet. Cette hypothèse, totalement erronée, nous paraît expliquer la diversité étonnante des hydrates qui sont attribués à ce sel. Tout récemment, Anatasiu et Veculescu (6) ont conservé la même hypothèse, sans en donner aucune justification, dans un mémoire sur le dosage potentiométrique des o-phosphates à l'aide de l'acétate d'uranyle.

L'o-phosphate monoacide d'uranyle se détache de tous les sels rencontrés dans notre travail par son aspect et ses propriétés, spécialement sa solubilité qui est relativement grande.

Tous les o-phosphates neutres, sel simple ou sels doubles, ont au contraire, des propriétés étroitement analogues; on peut les considérer comme insolubles.

Le rapport UO_2/PO_4 permet de distinguer facilement le sel neutre d'uranyle du sel monoacide : les nombres respectifs sont, en effet, 4,26 et 2,84. Par contre, présentant la même valeur pour les sels doubles neutres du type PO_4MUO_2 et pour le sel monoacide PO_4HUO_2 , il confond tous ces sels. Le simple examen des courbes de conductibilité, même recoupé par des analyses, ne permettant pas le choix entre ces différents sels, pouvait donc conduire à une conclusion grossièrement erronée.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) SCROEP et STEINKHULER, *Bull. Soc. Chim. Belge*, 1922, 31, 155.
- (2) BERGMANN, *J. Russ. Ges.*, 1925, 56, 226.
- (3) FAIRCHILD, *Am. Mineral*, 1929, 14, 265.
- (4) LIENAU, *Inaugural Dissertation*, Berlin, Leipzig, 1898.
- (5) PALMQVIST, *Kungl. Fysiografiska Sällskapet i Lund Förhandlingar*, Bd. 6, Nr. 7.
- (6) ANATASIU et VELCULESCU, *Z. Anal. Chem.*, 1935, 102, 344.

(Faculté des Sciences de Strasbourg. Institut de Chimie.
Laboratoire de Chimie minérale.)

N° 49. — Sur la condensation de l'aldéhyde formique avec l'éther acétylacétique (I) ; par

H. GAULT et J. BURKHARD (1).

(18.12.1937.)

Si l'on se réfère aux très nombreuses publications antérieures, la condensation de l'aldéhyde formique avec l'éther acétylacétique donne exclusivement naissance à des composés résultant de l'élimination d'une molécule d'eau entre une molécule d'aldéhyde formique et une molécule d'éther acétylacétique (éther méthylène-acétylacétique de Wülfing) ou respectivement deux molécules d'éther acétylacétique (éther méthylène-bisacétylacétique de Knoevenagel et Klages).

Nous avons pu au contraire, obtenir facilement l'un des composés intermédiaires de fixation simple, sans élimination d'eau, de l'aldéhyde formique sur l'éther acétylacétique, en fait l'éther *diméthylol-acétylacétique*, et nous avons précisé les conditions expérimentales dans lesquelles il convient de se placer pour obtenir, avec de bons rendements, cet éther dont nous avons fait l'étude chimique.

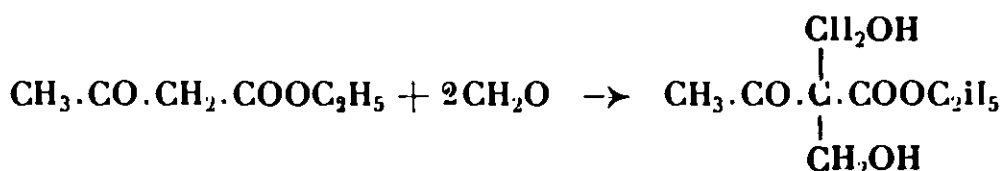
Nous n'avons pu, jusqu'à présent, en raison, sans doute, de son extrême instabilité, isoler l'éther *monométhylol-acétylacétique* que nous considérons comme le premier terme de la fixation de l'aldéhyde formique sur l'éther acétylacétique et, plus généralement, comme le premier terme de toutes les condensations connues du formaldéhyde avec l'éther acétylacétique.

(1) Ce mémoire doit être rapproché de celui paru, dans ce *Bulletin*, H. GAULT et T. WENDLING, *Bull.*, (5), 1936, 3, 53 et 369) sur la condensation de l'aldéhyde acétique avec l'éther acétylacétique.

A. CONDENSATION DE L'ÉTHÉR ACÉTYLACÉTIQUE AVEC LE FORMALDÉHYDE.

*Dérivés méthyloliques de l'éther acétylacétique.*I. ÉTHÉR α,α -DIMÉTHYLOL-ACÉTYLACÉTIQUE $C_8H_{14}O_5$.

Cet éther se forme par fixation directe de deux molécules de formaldéhyde sur une molécule d'éther acétylacétique, en présence de carbonate de potassium comme agent de condensation, suivant la réaction :

a) *Essais préliminaires.* α) Condensation sans refroidissement extérieur.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether acétylacétique (1 mol.).....	50 g.
Formol 30 0/0 (2 mol. CH_2O + 25 0/0).....	100 cm ³
Carbonate de potassium.....	1 g.
Eau.....	5 cm ³

On mélange, à température ordinaire, la solution de carbonate de potassium avec le formol, puis on ajoute à ce mélange l'éther acétylacétique en une fois. La température monte très vite jusqu'à 90° environ et on observe en même temps, la formation de deux couches. On laisse revenir ensuite à la température ordinaire et on agite le mélange pendant une heure. A ce moment, le perchlorure de fer ne colore plus une solution alcoolique du mélange.

On extrait la couche huileuse à l'éther, sèche sur sulfate de magnésium anhydre et évapore l'éther. On obtient finalement 56 g. d'un liquide visqueux, dont la solution alcoolique n'est pas colorée par le perchlorure de fer, ce qui permet de conclure que tout l'éther acétylacétique est entré en réaction. Le poids moléculaire de ce produit brut, déterminé par cryoscopie dans l'acide acétique étant de 300, on doit admettre qu'il s'est formé un dérivé de la série méthylène-bis-acétylacétique.

Distillation sous 20 mm.

Distillé : 56 g.	
Première goutte 101°.	
Fraction I, 100° à 120°.....	6 g.
Fraction II, 120° à 192°.....	16 g.
Fraction III, 192° à 205°.....	16 g.
Résidu.....	6 g.
Perte.....	12 g.
Total.....	56 g.

Pendant toute la distillation, on note une forte décomposition correspondant à un départ de formaldéhyde, — qui explique,

d'ailleurs, la perte très notable à la distillation, — et la pression monte à 30 mm. Le perchlorure de fer colore une solution alcoolique des fractions II et III en rouge violet.

Les fractions II et III sont redistillées sous 17 mm.

Distillé 32 g.	
Première goutte : 70°.	
Fraction I, 70° à 120°.....	1,5 g.
Fraction II, 120° à 180°.....	10 g.
Fraction III, 180° à 205°.....	11,5 g.
Résidu.....	8 g.
Pertes.....	1 g.
Total.....	32 g.

La fraction III, d'après ses limites d'ébullition, correspond à l'éther méthylène-bis-acétylacétique : c'est en effet le point indiqué par Rabe et Elze (2) qui, au cours de la distillation, n'a pas obtenu de palier bien défini.

Poids moléculaire de la fraction III. (Cryoscopie dans l'acide acétique).

Trouvé M 259 Calculé pour $C_{13}H_{20}O_6$ M 272

D'après le point d'ébullition et le poids moléculaire déterminé par cryoscopie, cette fraction peut réellement renfermer de l'éther méthylène-bis-acétylacétique. D'ailleurs, avec l'ammoniac, on obtient un précipité jaune fondant à 170°, qui correspond au dérivé dihydropyridique que Rabe a obtenu en partant de l'éther méthylène-bis-acétylacétique (voir formule p. 410).

β) Condensation à basse température avec extraction étherée consécutive à température ordinaire.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether acétylacétique. (1 mol.).....	32,5 g.
Formol 30 0/0 (2 mol. CH_2O + 5 0/0).....	55 cm ³
Carbonate de potassium.....	1 g.
Eau.....	5 cm ³

On mélange, à température ordinaire, la solution de carbonate de potassium avec le formol. Puis on refroidit dans un mélange réfrigérant glace et sel à une température voisine de -10° . On ajoute par petites fractions l'éther acétylacétique, en réglant les additions successives de façon que la température ne dépasse pas $+8$ à $+10^\circ$.

On observe, contrairement à l'essai précédent (α) que le mélange reste homogène, c'est-à-dire que tout l'éther acétylacétique est solubilisé dans le milieu de réaction.

L'extraction à l'éther à température ordinaire ne conduit pas à des résultats concluants, la majeure partie du produit de réaction reste en effet en solution dans la couche aqueuse de formaldéhyde, ce qu'on peut facilement vérifier par l'augmentation minime du

(2) RABE et ELZE, A., t. 323, p. 97.

volume de la couche étherée. Après très peu de temps, les deux couches jaunissent rapidement, pour prendre finalement un aspect fluorescent, indice d'une résinification. Toutefois, il est intéressant de constater que la solution alcoolique du produit de réaction n'est pas colorée par le perchlorure de fer.

γ) Condensation à basse température avec extraction étherée consécutive à basse température.

La condensation est effectuée dans les mêmes conditions que dans l'essai précédent (β).

On sature la solution homogène, maintenue à -10° , avec du sulfate d'ammonium cristallisé: il se sépare aussitôt une couche huileuse que l'on extrait à l'éther. On n'observe, jusqu'à ce moment, aucune résinification. On sèche ensuite la solution étherée, à basse température (-10°) sur sulfate de magnésium anhydre et ajoute ensuite un volume équivalent d'éther de pétrole, tout en laissant revenir à température ordinaire. Il se sépare une huile qui donne lieu à une résinification semblable à celle de l'essai précédent (β). On élimine ensuite l'éther et l'éther de pétrole retenus dans l'huile en la soumettant au vide sulfurique. On met ensuite rapidement cette huile en ampoules aux tins d'analyse, mais les résultats analytiques montrent qu'elle retient, en réalité, une quantité appréciable d'eau et de formaldéhyde. La quantité d'eau retenue entraîne forcément la présence de petites quantités de matières salines, catalyseurs certains de résinification, dont on peut déceler la présence en calcinant le produit au rouge.

Résultats analytiques:

Dosage de C et H.

Trouvé C 44,4 : 44,5 H 7,6 : 7,75 Calculé pour $C_{10}H_{22}O$, C 50,5 H 7,36

Il ne peut donc pas s'agir de l'éther diméthylolacétylacétique pur. Toutefois le perchlorure de fer ne colore pas la solution alcoolique de ce produit, ce qui prouve que les deux hydrogènes médians sont substitués.

En nous basant sur ces différentes données expérimentale, nous avons mis au point une méthode définitive de préparation de l'éther diméthylolacétylacétique.

b) *Procédé.*

On condense une molécule d'éther acétylacétique avec deux molécules de formaldéhyde en solution aqueuse à 30 0/0 (formol commercial, en présence d'une petite quantité de carbonate de potassium, à basse température et on soumet le produit brut de condensation à une série de traitements ayant pour effet d'éliminer toute trace d'eau retenue, c'est-à-dire aussi toute trace de l'agent de condensation alcalin.

Les matières premières employés sont l'éther acétylacétique, fraîchement distillé sous pression réduite, et le formaldéhyde en solution

seuse à 30 0/0 en volume. L'agent de condensation est le carbonate de potassium pur.

Description d'une opération :

On peut effectuer commodément la condensation dans un ballon, rond et col large, muni d'un thermomètre et d'un agitateur mécanique et surmonté d'une ampoule à brome qui permet d'ajouter l'éther acétylacétique goutte à goutte. Le ballon est maintenu dans un mélange réfrigérant glace et sel.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether acétylacétique (1 mol.).....	65 g.	} A
Formol 30 0/0 (2 mol. CH_2O + 10 0/0)...	120 cm^3	
Carbonate de potassium.....	1 g.	
Eau.....	5 g.	

Un excès de 10 0/0 de formaldéhyde est favorable à la marche de la réaction. On laisse couler l'éther acétylacétique dans le mélange refroidi. Le débit doit être réglé d'une façon telle que l'écoulement dure environ une demi-heure, la température ne dépassant ainsi pas 0° . Le mélange obtenu est et reste homogène. On suit la réaction au perchlorure de fer, qui ne colore plus la solution alcoolique du mélange au bout d'une demi-heure après que tout l'éther acétylacétique a été ajouté. On sature ensuite le liquide homogène avec du sulfate d'ammonium, et on décante la couche huileuse qui se sépare en se maintenant à -10° . On lave à 2 ou 3 reprises le sulfate d'ammonium avec de l'éther, qui est ensuite ajouté à l'huile restante. Pendant toutes ces opérations, la température doit être maintenue à -10° . On lave la solution étherée à 2 reprises avec une solution saturée de sulfate d'ammonium et on la laisse séjourner ensuite sur du sulfate de magnésium anhydre pendant 6 heures à 10° . On procède à ce moment à une dessiccation supplémentaire avec de l'anhydride phosphorique, en maintenant au cours de cette dessiccation, la température aux environs de -15° . Cette opération s'effectue le plus commodément dans une fiole reliée par un accord en caoutchouc à large diamètre à un ballon de 250 cm^3 environ dans lequel on place l'anhydride phosphorique. La fiole qui a un volume de 500 cm^3 environ est placée dans un bon mélange réfrigérant glace-sel, et est munie d'une tubulure latérale à laquelle est joint un tube à chlorure de calcium. Quand la solution étherée est froide (-15°), on ajoute l'anhydride phosphorique par petites fractions (environ 1 g.). Il faut employer en moyenne 50 g. d'anhydride phosphorique. La solution étherée, trouble après les premières additions d'anhydride phosphorique, devient claire et limpide et, en même temps, l'anhydride se colle aux parois de la fiole ce qui facilite une décantation ultérieure rapide. Ces observations sont indicatrices d'une dessiccation complète.

On décante la solution étherée en opérant aussi vite que possible à travers un filtre sur coton, la presque totalité de l'anhydride restant collée aux parois de la fiole. A ce moment, le produit ne présente plus aucun risque de résinification à la température ordinaire; aussi les opérations ultérieures peuvent-elles se faire à la température du laboratoire. On ajoute ensuite à la solution étherée

un volume égal d'éther de pétrole. L'éther diméthylol-acétylacétique se sépare immédiatement sous forme d'un liquide huileux. L'huile obtenue retient encore une faible quantité d'éther et d'éther de pétrole ainsi que des traces de formaldéhyde. On élimine ces différents produits en faisant barboter pendant une heure environ, à température ordinaire, de l'air sec dans ce mélange liquide. On isole ainsi une huile visqueuse, qui soumise jusqu'à constance de poids au vide sulfurique est de l'éther diméthylol-acétylacétique pur et anhydre.

Dosage de C et H.

Trouvé C 50,53; 50,05 H 7,24; 7,53 Calculé pour $C_8H_{12}O_2$ C 50,5 H 7,36

(b) *Poids moléculaire (Cryoscopie dans l'acide acétique).*

M trouvé 183,1; 190 M calculé pour $C_8H_{12}O_2$ 180

En opérant sur 65 g. d'éther acétylacétique, on obtient 71 g. d'éther diméthylol-acétylacétique pur et anhydre, ce qui correspond à un rendement de 73 0/0.

Mais, en évaporant encore l'éther et une partie de l'éther de pétrole à 45°, on recueille 11 g. de produit huileux qui est de l'éther diméthylol-acétylacétique moins pur que le précédent, mais susceptible cependant d'être utilisé comme matière première. Le rendement par rapport à la théorie s'élève ainsi à 85 0/0.

Remarque importante. — Il faut avoir soin, au cours du séchage à l'anhydride phosphorique, de maintenir la température aussi basse que possible (— 15°) et de ne pas laisser séjourner trop longtemps la solution éthérée sur P_2O_5 , sous peine d'introduire des traces d'acide phosphorique dans le produit final.

c) *Variations de température observées au cours d'une condensation.*

Le mode opératoire que nous avons adopté (voir ci-dessus) consiste à ajouter l'éther acétylacétique dans le formol par fractions de façon à éviter tout échauffement notable. Nous avons suivi les échauffements successifs, consécutifs à chaque addition nouvelle d'éther acétylacétique.

On verse, à cet effet, 65 g. d'éther acétylacétique par fractions de 5 cm³ au moyen d'une burette, dans le mélange de formol (120 cm³) et de carbonate de potassium (1 g. dans 5 cm³ d'eau) refroidi à — 12°. On note après chaque addition d'éther acétylacétique la température maxima atteinte et on laisse ensuite la température revenir à — 12°.

Ces observations sont rassemblées dans le tableau ci-dessous, colonne I.

Ether acétylacétique ajouté en cm ³		Températures maxima atteintes	
5	5	— 7°	— 3°
10	10	— 5	— 4
15	15	— 5	— 4
20	20	— 5	— 4
30	30	— 0	— 2
40	40	— 0,5	— 1
50	50	— 1,5	+ 0
60	60	— 2,5	+ 1
62,5	62,5	— 11,5	— 11

d) *Influence de la quantité d'agent de condensation employé.*

En effectuant les mêmes opérations, mais avec une quantité double de carbonate de potassium, on observe les variations de température, reportées sur le tableau ci-dessus, colonne II. On peut en conclure que la vitesse de réaction est fonction de la quantité d'agent de condensation employé, toute autre condition expérimentale étant identique.

e) *Propriétés physiques de l'éther diméthylol-acétylacétique.*

L'éther diméthylol-acétylacétique anhydre est un liquide visqueux, incolore. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, l'acétone et insoluble dans l'éther de pétrole.

Miscibilité à l'eau. — L'introduction d'une goutte d'éther diméthylol-acétylacétique dans l'eau détermine immédiatement un trouble persistant; par contre en versant de l'eau dans l'éther diméthylol-acétylacétique, on constate une solubilité notable de l'eau dans cet éther. A 22°, 10 cm³ d'éther diméthylol-acétylacétique dissolvent 8,2 cm³ d'eau distillée ce qui correspond à une solubilité de l'eau dans l'éther diméthylol-acétylacétique à 22° de 82 0/0 en volume.

Indice de réfraction : $n_D^{18} = 1,4560$. — Densité : $d_4^{18} = 1,1862$.

Essai de distillation dans le vide :

1) Sous 20 mm. de pression :

Distillé : 20 g.
Première goutte : 100°.

On recueille les fractions suivantes :

Fraction I, 100° à 138°.....	4 g.
Fraction II, 138° à 142°.....	10 g.
Fraction III, 142° à 155°.....	3 g.
Résidu.....	2 g.
Perte.....	2 g.
Total.....	20 g.

En soumettant l'éther diméthylol-acétylacétique à un essai de distillation sous 20 mm. de mercure, on constate que la pression augmente rapidement au début, puis s'abaisse à nouveau à 20 mm.

A ce moment, il passe à 140° un produit moins visqueux à température ordinaire que l'éther initial, et dont la solution alcoolique est colorée en rouge violacé par le perchlorure de fer : cette coloration implique une décomposition tout au moins partielle de l'éther diméthylol-acétylacétique par perte de formaldéhyde et nous considérons, par suite, qu'il est impossible de distiller l'éther diméthylol-acétylacétique sous un vide de 20 mm. sans décomposition.

Cependant, contrairement à ce que l'on pourrait supposer et du fait que l'essai de distillation n'a pas fourni de fraction à point d'ébullition fixe, la décomposition de l'éther diméthylol-acétylacé-

tique, qui s'effectue cependant avec départ de formaldéhyde, ne régénère pas l'éther acétylacétique pas plus qu'il n'engendre l'éther monométhylol-acétylacétique (voir plus loin).

2° Sous 1 mm. de pression :

Pour effectuer cette distillation, il est nécessaire d'intercaler entre la trompe à mercure et l'appareil de distillation un condenseur à neige carbonique destiné à arrêter le formaldéhyde. Aucun palier n'a pu être observé et les fractions recueillies sont toutes colorées par le perchlorure de fer.

Distillé : 20 g.	
Première goutte : 60°.	
Fraction I, 60° à 100°.....	4 g.
Fraction II, 100° à 120°.....	4 g.
Fraction III, 120° à 160°.....	3 g.
Résidu.....	4 g.
Perte.....	5 g.
Total.....	20 g.

L'éther diméthylol-acétylacétique est donc un produit indistillable sans décomposition même à très basse pression.

f) Etude chimique.

1. — Stabilité de l'éther diméthylol-acétylacétique à l'état libre :

a) A température et à pression ordinaires.

L'éther diméthylol-acétylacétique est parfaitement stable dans les conditions de température et de pression ordinaires.

β) A température ordinaire dans le vide (14 mm.).

L'éther diméthylol-acétylacétique est stable dans le vide à température ordinaire. En effet, en soumettant un poids connu de cet éther au vide pendant un temps déterminé et en suivant la variation de poids en fonction du temps, on peut faire les observations suivantes :

Temps.....	0	1 h.	2 h.	3 h.
Poids.....	6,5	6,3	6,3	6,3

γ) A températures croissantes et à pression ordinaire.

Ces essais ont été effectués à des températures croissant de 80° à 170°. L'éther diméthylol-acétylacétique employé, préalablement soumis au vide sulfurique jusqu'à constance de poids, est introduit dans un ballon à tubulure latérale, puis on le porte successivement aux températures choisies. On recueille les gaz qui se dégagent dans une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine. Au bout de temps déterminés indiqués sur les tableaux ci-après, on change les récepteurs à hydroxylamine et on calcule le formaldéhyde qui s'est dégagé en titrant à l'aide de $\text{HONa}/10$ et en présence d'hélianthine, l'acide chlorhydrique libéré par formation de l'oxime.

Les essais ont été effectués à 80°, à 100°, entre 145° et 150° et entre 165° et 170°. Dans les tableaux suivants, la première colonne (*t*) indique les temps en heures, la deuxième la quantité de soude N/10 employée au titrage et la troisième le pourcentage de formaldéhyde dégagé.

a) A pression ordinaire.

Essai 1 à 80°. Poids d'éther diméthylol-acétylacétique mis en œuvre : 7 g :

<i>t</i>	cm ³ HONa $\frac{N}{10}$	O/O total
0	0	0
2	0,8	0,03
3	0,2	0,04

Essai 2 à 100°. Poids d'éther diméthylol-acétylacétique mis en œuvre : 6 g. :

<i>t</i>	cm ³ HONa $\frac{N}{10}$	O/O total
0	0	0
2	0,8	0,04
3	0,1	0,045

Essai 3 entre 145° et 150°. Poids d'éther diméthylol-acétylacétique mis en œuvre : 7 g.

<i>t</i>	cm ³ HONa $\frac{N}{10}$	O/O total
1	41,0	1,75
5	5,4	1,98
9	4,9	2,20
24	18,7	3,00

A cette dernière température, la décomposition devient notable et le produit se résinifie fortement à la fin de l'opération, mais il est intéressant de constater que sa solution alcoolique n'est pas colorée par le perchlorure de fer.

Essai 4 entre 165° et 170°. Poids d'éther diméthylol-acétylacétique mis en œuvre : 7 g. :

<i>t</i>	cm ³ HONa $\frac{N}{10}$	O/O total
0	0	0
1	57,3	2,45
2,30	21,8	3,39
3,30	8,5	3,75
17,30	21,3	4,68
20	1,7	4,74
24	1,15	4,78
28	0,62	4,82

L'éther diméthylol-acétylacétique n'est donc pas stable à la chaleur et perd de l'aldéhyde formique, mais, même à des températures inférieures à celles où l'on commence à observer le dégagement gazeux de formaldéhyde, il subit une transformation moléculaire donnant naissance à des produits de condensation qui retiennent une partie de l'aldéhyde formique libéré. A cet effet,

nous avons entrepris une étude de la stabilité à des températures inférieures à 80°.

Essai 5 à 70°. En soumettant de l'éther diméthylol-acétylacétique pendant 1 heure environ à une température de 70°, on ne constate aucun dégagement gazeux. Mais le produit s'est transformé, ce que nous avons pu constater en prenant un poids moléculaire du produit résiduaire, le produit initial ayant un poids moléculaire de 190. La cryoscopie dans l'acide acétique donne en effet un nombre voisin de 300. L'éther diméthylol-acétylacétique s'est donc transformé en un produit de poids moléculaire élevé, dont l'étude sera faite (p. 413) dans un chapitre ultérieur.

A des températures inférieures à 70°, cette transformation se produit également, mais à des vitesses bien plus faibles. A 40°, on peut dire que l'éther diméthylolacétyl-acétique peut être considéré comme stable.

b) Sous pression réduite.

Essai 6 entre 45° et 50°; vide de 20 mm.

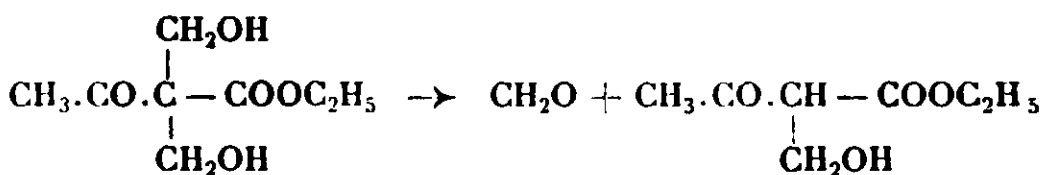
En chauffant l'éther diméthylol-acétylacétique à ces températures et dans le vide, on enregistre des pertes de poids régulières que l'on suit en fonction du temps. Pour éliminer régulièrement le formaldéhyde, on fait passer de l'air dans le produit à l'aide d'un capillaire.

Poids d'éther diméthylol-acétylacétique employé : 5 grammes.

Les pertes de poids en fonction du temps sont inscrites dans le tableau ci-dessous, dans lequel les temps sont exprimés en heures et les pertes de poids (Δp) en grammes.

Temps	Δp
0	0
6	0,24
8	0,44
12	0,64
13,50	0,68
15	0,70

En prolongeant le chauffage jusqu'à constance de poids, on constate qu'il s'est dégagé à peu près une molécule-gramme de formaldéhyde pour une molécule d'éther diméthylol-acétylacétique. S'il s'agissait de la réaction de décomposition simple :



le produit résiduaire devrait être l'éther monométhylolacétylacétique, mais en réalité, il se forme, par suite d'une réaction de condensation plus profonde de ce dernier éther, un produit à haut

poids moléculaire dérivé de l'éther méthylène-bis-acétylacétique. L'étude de ce composé fera l'objet d'un chapitre spécial.

Cryoscopie dans l'acide acétique glacial du produit résiduaire :

Trouvé M 292,8 Calculé pour $C_7H_{12}O_4$ 160; $C_{14}O_{10}$ 302

Ce poids moléculaire se rapproche de celui de l'éther $C_{14}H_{22}O_7$ que nous étudierons par la suite (p. 413).

2. — Stabilité de l'éther diméthylolacétylacétique en solution.

a) en solution alcoolique.

L'éther diméthylolacétique est stable à température ordinaire en solution alcoolique.

b) en solution aqueuse.

Cette stabilité est traitée dans le sous-chapitre. Hydrolyse (voir p. 401).

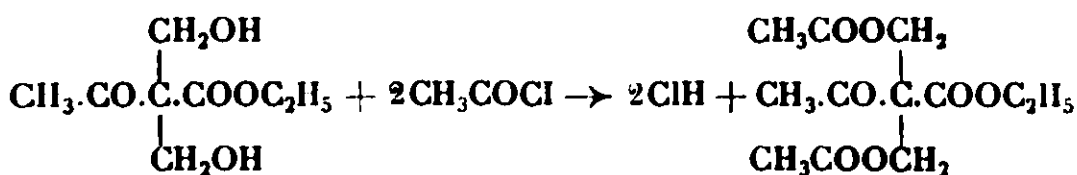
2. Caractérisations des fonctions : alcool, cétone et éther.

a) Fonction alcool.

Action du chlorure d'acétyle.

Diacétate de l'éther α -diméthylol-acétylacétique.

L'acétylation par le chlorure d'acétyle des deux groupements oxhydriles primaires de l'éther diméthylolacétylacétique conduit au diacétate correspondant suivant la réaction :



On opère sur les quantités suivantes :

Ether diméthylolacétyl-acétique 30 g.
Chlorure d'acétyle 30 g.

On ajoute, par fractions de 5 cm³ environ, l'éther diméthylol-acétylacétique au chlorure d'acétyle préalablement refroidi à 5° environ. Tout l'éther diméthylolacétylacétique se dissout et on observe un fort dégagement d'acide chlorhydrique. On laisse ensuite l'acétylation se poursuivre en abandonnant ce mélange pendant 2 à 3 jours environ à la température ordinaire. Au bout de ce temps, le mélange s'est fortement coloré en brun foncé, coloration probablement consécutive à une résinification partielle. La solution homogène est versée sur un mélange de glace broyée et de bicarbonate de sodium. Lorsque la neutralisation est terminée, on extrait à l'éther et lave avec une solution saturée de bicarbonate

de potassium, puis, à deux reprises, à l'eau. On sèche la solution étherée sur sulfate de magnésium anhydre et évapore l'éther au bain-marie; on obtient finalement 34 g. de produit brut coloré en rouge-brun foncé, que l'on soumet à la distillation fractionnée.

Distillation sous 14 mm.
Poids du produit : 34 g.
Première goutte 90°.

On recueille les fractions suivantes :

Fraction I, 90° à 170°.....	3 g.
Fraction II, 170° à 174°.....	21 g.
Fraction III, 174° à 180°.....	3,5 g.
Résidu.....	5,0 g.
Pertes.....	1,5 g.
Total.....	34 g.

On note au début une légère décomposition; à 172° (fraction II), on observe un palier de distillation très net. Cette fraction est constituée par le diacétate de l'éther diméthylol-acétylacétique.

A partir de 30 g. d'éther diméthylol-acétylacétique on obtient 21 g. de diacétate pur, ce qui correspond à un rendement par rapport à la théorie de 48,3 0/0.

Dosage de C et H.

Trouvé C 52,9 H 6,8 Calculé pour $C_{13}H_{18}O_7$ C 52,53 H 6,57

Poids moléculaire. (Cryoscopie dans l'acide acétique.)

Trouvé M 271 Calculé pour $C_{13}H_{18}O_7$ M 274

Obtention du diacétate de l'éther diméthylolacétylacétique à partir de l'éther diméthylolacétique brut.

On traite l'éther diméthylolacétylacétique brut, c'est-à-dire simplement séché sur sulfate de magnésium anhydre et par suite plus ou moins résinifié, par un excès de chlorure d'acétyle. On observe un dégagement abondant d'acide chlorhydrique. Pour éviter que la réaction devienne trop rapide on refroidit avec de l'eau à 10°.

On opère sur les quantités suivantes :

Rther diméthylolacétyl-acétique brut..... 80 g.
Chlorure d'acétyle..... 78 g.

et de la même manière que pour la préparation du diacétate à partir de l'éther anhydre. On obtient finalement 60 g. de produit brut.

Distillation sous 17 mm.
Poids du produit : 60 g.
Première goutte 100°.

On recueille les fractions suivantes :

Fraction I, 100° à 160°.....	2 g.
Fraction II, 160° à 175°.....	10 g.
Fraction III, 175° à 180°.....	20 g.
Fraction IV, 180° à 208°.....	20 g.
Résidu.....	6 g.
Pertes.....	2 g.
Total.....	60 g.

On redistille sous 17 mm. les fractions III et IV.

Poids du produit : 40 g.
Première goutte : 120°.

On recueille les fractions suivantes :

Fraction I, 120° à 160°.....	4 g.
Fraction II, 160° à 173°.....	3 g.
Fraction III, 173° à 180°.....	13 g.
Fraction IV, 180° à 184°.....	8 g.
Résidu.....	8 g.
Pertes.....	2 g.
Total.....	40 g.

La distillation présente un palier très net à 178° sous 17 mm. La fraction correspondante est constituée par le diacétate de l'éther diméthylolacétylacétique.

En partant de 60 g. d'éther diméthylolacétylacétique brut on obtient 15 g. de produit redistillé, ce qui représente un rendement de 17,3 0/0.

a) *Dosage de C et H.*

Trouvé C 53 H 6,82 Calculé pour $C_{12}H_{10}O_7$ C 52,55 H 6,57

b) *Poids moléculaire (Cryoscopie dans l'acide acétique).*

Trouvé M 269,5 Calculé pour $C_{12}H_{10}O_7$ M 274

Propriétés du diacétate de l'éther diméthylolacétylacétique.

Ce dérivé est un liquide incolore, inodore, soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, l'acide acétique : insoluble dans l'eau, l'éther de pétrole. Sa solution alcoolique n'est pas colorée par le perchlorure de fer. Il distille sans décomposition (Eb_{14} : 172°, Eb_{17} : 178°).

Remarque. — La formation de ce dérivé diacétylé nous permet de conclure avec certitude que le produit de condensation de l'éther acétylacétique avec le formaldéhyde, obtenu dans les conditions expérimentales que nous avons décrites, est bien réellement l'éther diméthylol-acétylacétique.

Action de l'isocyanate de phényle.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether diméthylolacétylacétique anhydre... 5 g.
Isocyanate de phényle..... 3,5 g.

On verse l'isocyanate de phényle dans l'éther diméthylol-acétylacétique. On ne constate aucun échauffement, mais on obtient un mélange homogène qu'on laisse séjourner pendant 2 jours environ à l'abri de l'humidité. Au bout de ce temps, il s'est formé un précipité qu'on essore. On obtient 1,5 h. de produit blanc, cristallisé. Ce solide fond à 210°, et n'est autre que de la diphenylurée. En faisant réagir l'isocyanate de phényle sur une solution étherée d'éther diméthylol-acétylacétique, on n'obtient également que la

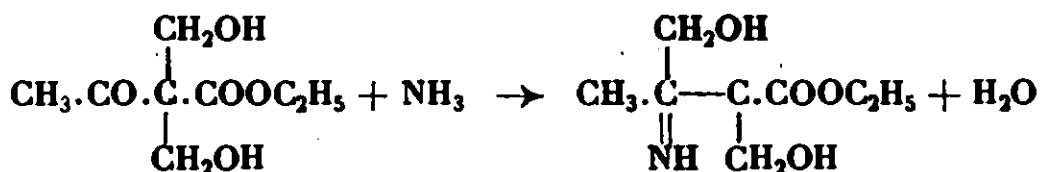
diphényl-urée, dont la formation résulte peut-être d'une déshydratation interne de l'éther diméthylol-acétylacétique.

b) *Fonction cétone.*

Action de l'ammoniac.

Cétimine de l'éther diméthylol-acétylacétique

En faisant barboter un courant d'ammoniac sec dans une solution étherée ou alcoolique d'éther diméthylol-acétylacétique, on obtient une cétimine suivant la réaction :



que l'on peut rapprocher de celle de l'ammoniac sur l'éther acétylacétique.

On opère sur 10 g. d'éther diméthylol-acétylacétique. On fait barboter un courant d'ammoniac sec dans une solution d'éther diméthylol-acétylacétique dans l'alcool absolu refroidi à 9°. On constate, après quelques minutes, que la solution jaunit, puis il se forme un précipité jaune.

On évapore l'alcool à température ordinaire et finalement, on recueille un produit jaune que l'on recristallise dans l'alcool. On obtient environ 4 g. de produit brut.

On dissout le produit brut dans le minimum d'alcool chaud, et on laisse refroidir, on évapore ensuite l'alcool à température ordinaire dans le vide jusqu'à moitié du volume initial et essore le précipité formé. On recueille 2 g. de produit cristallisé.

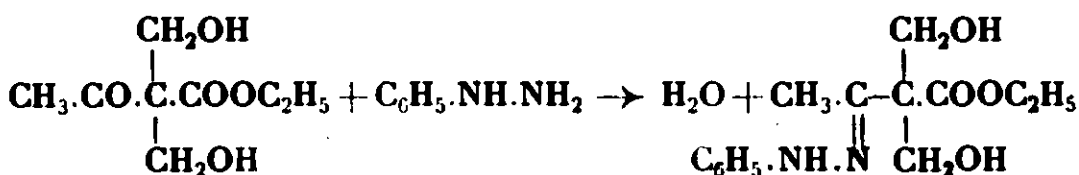
Dosage de N.

Trouvé N 7,7 Calculé pour $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}$ N 7,4

La cétimine de l'éther diméthylol-acétylacétique est un produit cristallisé jaune fondant sans décomposition (F. 185°). Elle est soluble dans l'alcool à chaud, l'éther et l'eau.

Action de la phénylhydrazine.

En faisant réagir la phénylhydrazine sur l'éther diméthylol-acétylacétique, on devrait obtenir la phénylhydrazone correspondante d'après la réaction :



On opère sur les quantités suivantes :

Ether diméthylol-acétyl-acétique (1 mol.)...	5 g.
Phénylhydrazine (1 mol. + 6,6 0/0 env.)...	3 g.
Alcool absolu	10 cm ³

On verse le phénylhydrazine dans la solution alcoolique de l'éther diméthylol-acétylacétique et on laisse séjourner pendant 2 jours environ; au bout de ce temps il s'est formé un précipité qu'on essore et lave à l'éther. On obtient finalement 1,5 g. de produit cristallisé jaune. Ce produit fond à 132°,5.

Dosage d'azote :

a) Sur le produit brut.

Trouvé N 22,7 Calculé pour C₁₄H₂₀O₄N₂ N 10,0

b) Sur le produit recristallisé dans le mélange alcool-éther.

Trouvé N 22,6 Calculé N 10,0

Ces dosages d'azote montrent qu'on n'a pas obtenu la phénylhydrazone recherchée.

On répète cet essai en milieu étheré.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether diméthylol-acétylacétique (1 mol.)...	5 g.
Phénylhydrazine (1 mol. + 6,6 0/0 excès)...	3 g.
Ether absolu.....	20 cm ³

On verse la phénylhydrazine dans la solution étherée de l'éther acétylacétique. Il se précipite une masse cristalline que l'on essore et lave à l'éther. On obtient finalement un produit blanc jaunâtre fondant comme le précédent à 132°,5.

Dosage d'azote.

Trouvé N 22,8 Calculé pour C₁₄H₂₀O₄N₂ N 10,0

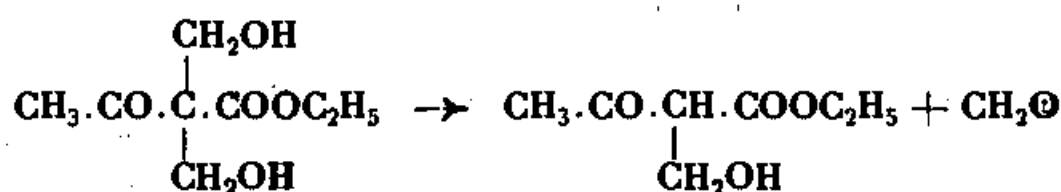
Le produit obtenu par action de la phénylhydrazine sur l'éther diméthylol-acétylacétique n'est donc pas la phénylhydrazone de l'éther diméthylolacétylacétique. Par contre, tous les dosages d'azote sont concordants et correspondent au pourcentage d'azote (23,3) du produit résultant de l'action de l'aldéhyde formique sur la phénylhydrazine d'après la réaction :



Ce produit est connu, en effet, sous forme de polymères, (CH₂=N-NHC₆H₅)_x et le trimère qui est le plus fréquent a un point de fusion de 130°. On peut donc conclure, en se basant sur l'identité des points de fusion des produits que nous avons obtenus, du trimère et de leurs mélanges, que l'action de la phénylhydrazine sur l'éther diméthylol-acétique conduit à ce trimère.

On est donc conduit à admettre que l'éther diméthylol-acétyl-

acétique dans les conditions expérimentales suivies, perd du formaldéhyde d'après la réaction :

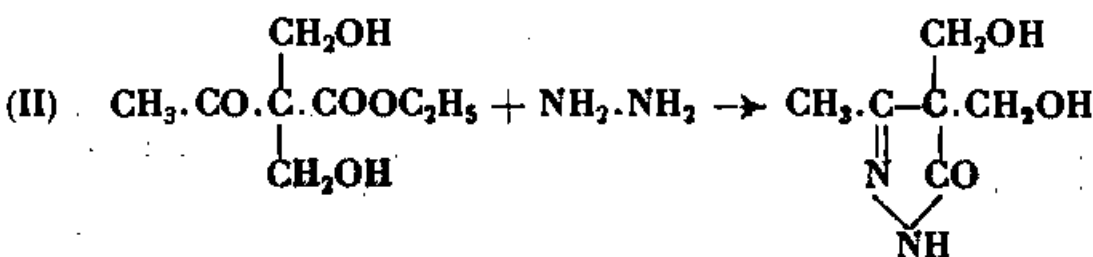
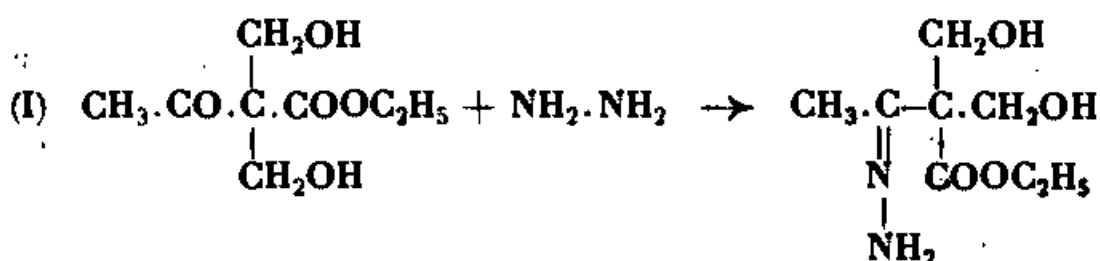


Le formaldéhyde formé réagit directement sur la phénylhydrazine pour former la phénylhydrazone correspondante. Quant à l'éther monométhylol-acétylacétique qui prendrait ainsi naissance, il se condense, sans doute, sur lui-même (voir chapitre XX) ou bien il se déshydrate pour former l'éther méthylène-acétylacétique.

Nous devons, en effet, envisager l'une ou l'autre de ces deux transformations de l'éther monométhylol-acétylacétique puisque la solution alcoolique du filtrat n'est pas colorée par le perchlorure de fer. Pour la même raison, nous ne pouvons pas admettre un dédoublement de l'éther diméthylolacétylacétique par perte de $2\text{CH}_2\text{O}$ qui conduirait à l'éther acétylacétique.

Action de l'hydrate d'hydrazine.

L'hydrate d'hydrazine, en agissant sur l'éther diméthylol-acétylacétique, devrait conduire soit à l'hydrazone, soit à la pyrazolone, suivant l'une ou l'autre des réactions (I) et (II).



On opère sur les quantités suivantes :

Ether diméthylol-acétylacétique	5 g.
Hydrate d'hydrazine à 50 0/0	2 g.
Alcool	5 cm ³

On ajoute l'hydrate d'hydrazine à 50 0/0 dans la solution alcoolique de l'éther diméthylol-acétylacétique. On constate un échauffement assez appréciable, et après abandon d'une journée à la température du laboratoire, il s'est déposé un précipité abondant. On essore, lave à l'eau, puis à l'alcool et l'éther. Finalement, on obtient un produit jaune clair à point de fusion très élevé : à 300° , en effet,

le corps n'est pas encore fondu, mais on observe, par contre, une décomposition, puis finalement le résidu se volatilise sans fondre. Il est insoluble dans les solvants organiques, soluble dans les alcalis dilués.

Nous avons soumis le produit brut à l'analyse.

Dosage d'azote.

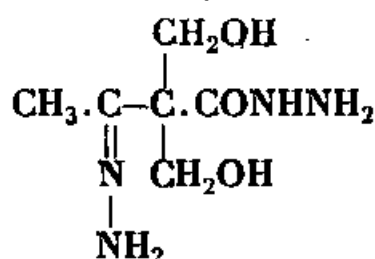
a) Trouvé N 28,2

b) Trouvé N 27,7

Calculé N pour :

Pyrazolone	17,2
Hydrazone	13,7
Hydrazone-hydrazide	29,4

Ces résultats analytiques ne concordent ni avec l'hydrazone ni avec la pyrazolone de l'éther diméthylolacétylacétique. Nous admettons que le produit pourrait correspondre d'après le pourcentage d'azote à une hydrazone-hydrazide de formule :



Nous avons, provisoirement, abandonné l'étude de ce produit.

c) *Fonction éther. Hydrolyse et saponification.*

Essai d'hydrolyse par l'eau (Stabilité à l'eau).

On opère sur les quantités suivantes :

Ether diméthylol-acétylacétique	5 g.
Eau	200 cm ³

On introduit ce mélange dans un ballon à tubulure latérale et on distille continuellement l'eau : il se produit un dégagement, faible mais continu, de formaldéhyde, que l'on peut suivre par l'acétate d'aniline. On ajoute périodiquement de l'eau jusqu'au moment où il ne se forme plus de précipité avec l'acétate d'aniline. On ne constate aucun départ de gaz carbonique, ce qui permet de penser qu'aucune hydrolyse ne se produit, puisque l'acide correspondant, instable, serait décomposé sans aucun doute à la température de 100°.

On décante l'huile résiduaire très visqueuse (4 g.). Cette huile, indistillable même dans le vide, est insoluble dans l'eau et décolore l'eau de brome. Elle n'a aucune réaction acide et sa solution alcoolique n'est pas colorée par le perchlorure de fer. On peut supposer (voir ci-dessus) qu'il s'agit de l'éther méthylène-acétylacétique préparé par Wülfig, et qui présente ces mêmes caractéristiques.

Aucun dérivé de cet éther n'étant cité par Wülfig, nous avons été dans l'impossibilité de l'identifier d'une façon définitive. D'autre part, nous n'avons pas jugé utile d'effectuer des déterminations analytiques sur un produit brut et indistillable, c'est-à-dire certainement impur.

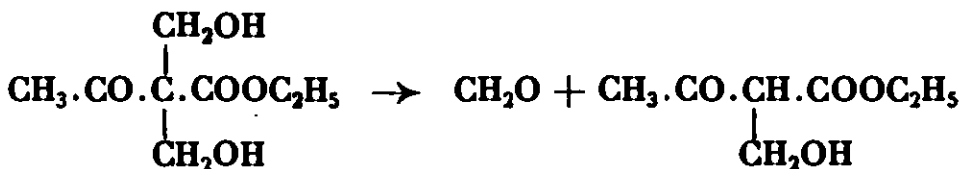
Essai d'hydrolyse par l'acide sulfurique à 20 0/0.

On opère sur les quantités suivantes :

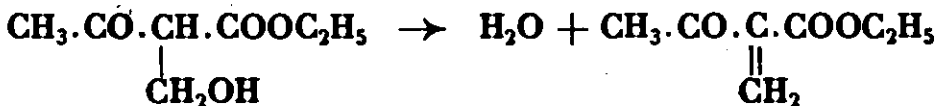
Ether diméthylol-acétylacétique	5 g.
Acide sulfurique à 20 0/0.....	15 cm ³

On chauffe ce mélange à l'ébullition au réfrigérant à reflux en faisant barboter les gaz qui se dégagent à travers deux laveurs, l'un à l'eau, l'autre à eau de baryte. Il se forme rapidement, dans ce dernier, un précipité de carbonate de baryum : d'autre part, en recherchant à l'aide d'acétate d'aniline le formaldéhyde dissous dans le premier laveur, on obtient un précipité abondant de formaldéhyde-aniline. On extrait ensuite à l'éther l'huile résiduaire, sèche sur sulfate de magnésium anhydre et évapore l'éther au bain-marie. On obtient 3 g. d'une huile très visqueuse, qui présente les caractéristiques de l'éther méthylène-acétylacétique de Wülfig (2) ; en particulier, sa solution alcoolique n'est pas colorée par le perchlorure de fer et l'eau de brome est immédiatement décolorée.

Sous l'action de l'eau, mais surtout de l'acide sulfurique à 20 0/0 à l'ébullition, l'éther diméthylol-acétylacétique libère immédiatement du formaldéhyde. On peut donc supposer qu'il se forme de l'éther monométhylol-acétylacétique d'après la réaction :



En présence d'acide sulfurique et à chaud, cet éther est simultanément déshydraté avec formation d'éther méthylène-acétylacétique :



et c'est ce dernier éther qui subit l'hydrolyse. L'acide correspondant n'a pu être isolé jusqu'à ce jour : il perd, en effet, CO₂ que nous avons décelé par l'eau de baryte. Nos premiers essais de caractérisation de la méthyl-vinylcétone qui pourrait se former dans cette réaction sont restés négatifs et nous avons dû abandonner provisoirement cette partie de nos recherches. En tout cas les caractéristiques de l'éther de Wülfig, indistillable, décolorant l'eau de brome et sa réaction de coloration négative avec le perchlorure de fer correspondent bien aux caractéristiques du produit final que nous avons obtenu.

Essai de saponification par la potasse à 10 0/0.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether diméthylol-acétylacétique..	95 g (1/2 mol.)
HOK à 10 0/0.....	280 cm ³

On mélange à froid l'éther diméthylol-acétylacétique et la potasse à 10 0/0, puis on chauffe ce mélange pendant 15 heures à 40° environ. A ce moment, on constate une forte résinification. On acidifie par un léger excès d'acide chlorhydrique à 20 0/0 et on évapore ensuite l'eau et l'excès de ClH au bain-marie dans le vide. Une seule évaporation ne suffisant pas pour éliminer les dernières traces d'acide chlorhydrique, on reprend le résidu à deux reprises par l'eau et on procède à deux évaporations successives. On extrait le résidu final avec un mélange d'alcool et d'éther absolus à volumes égaux, filtre le chlorure de potassium et évapore le solvant dans le vide à 35° : on obtient finalement un produit résineux insoluble dans l'eau et ne présentant aucune caractéristique acide.

Au cours de l'opération, on perçoit une abondante odeur de formaldéhyde, ce qui indique une décomposition, tout au moins partielle ; d'autre part, on obtient un produit final complètement résinifié, incristallisable et indistillable. Nous avons cherché à éviter cette résinification en opérant avec une potasse de concentration plus faible et à plus basse température.

Essai de saponification par la potasse à 3,9 0/0 à température ordinaire.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether diméthylol-acétylacétique (1 mol.)..	47,5 g.
Potasse aqueuse à 3,9 0/0 (1 mol. + 1,3 0/0).	384 cm ³

On ajoute lentement, à l'aide d'une burette, la quantité exacte de potasse. On agite ensuite à la machine, à température ordinaire, pendant 12 heures. Au bout de ce temps, le mélange est devenu homogène et on le neutralise exactement avec une solution d'acide chlorhydrique titrée par rapport à la solution de potasse ; la solution finale étant neutre, les évaporations successives peuvent être ramenées ultérieurement de trois à une. On intercale entre la neutralisation et l'évaporation une extraction à l'éther qui élimine l'éther diméthylol-acétylacétique non entré en réaction.

L'eau est évaporée ensuite au bain d'eau dans le vide (20 mm.) entre 40 et 45°. Il reste après cette évaporation un résidu de chlorure de potassium et le produit de réaction qu'on extrait avec 400 cm³ d'un mélange d'éther absolu et d'alcool absolu à volumes égaux. On filtre sur papier et évapore l'éther et l'alcool dans le vide. On recueille finalement 34 g. d'huile résiduaire incolore, insoluble dans l'eau et ne donnant aucune réaction acide au bicarbonate de potassium.

Essai de distillation de cette huile sous 20 mm.

Distillé : 20 g.

La température monte de 150 à 200° sans aucun palier. On observe

une décomposition notable sans pouvoir noter aucun palier. Il reste 10 0/0 de produit indistillable qui se solidifie sous forme résineuse.

Dans les conditions expérimentales suivies, il ne nous a donc pas été possible d'isoler l'acide diméthylol-acétylacétique.

Essai de séparation du sel de potassium de l'acide diméthylol-acétylacétique.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether diméthylol-acétylacétique (1 mol.).....	47,5 g.
Solution aqueuse de potasse à 4 0/0 (1 mol.)..	350 cm ³

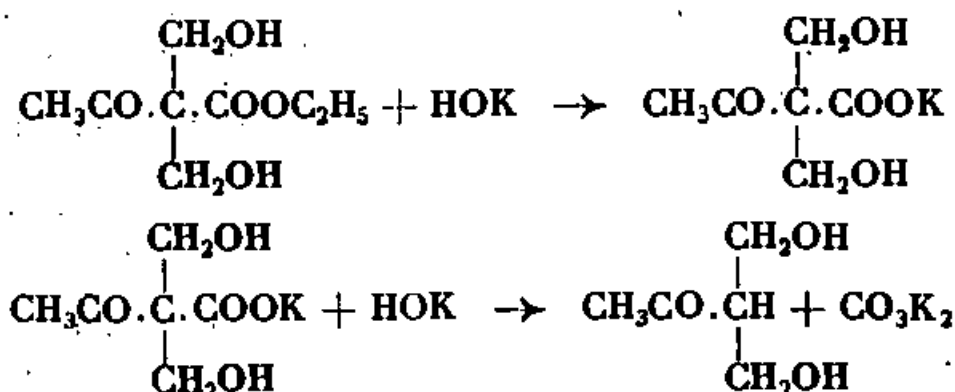
On verse la potasse dans l'éther acétylacétique et agite à la machine pendant 48 heures. On lave ensuite à l'éther pour éliminer l'éther diméthylol-acétylacétique non entré en réaction, et évapore directement la solution aqueuse au bain d'eau à 45° sous 20 mm. de pression. On obtient ainsi un résidu solide blanc qu'on recristallise dans l'eau avec de l'alcool. On obtient finalement 15 g. d'un sel blanc, bien cristallisé.

On transforme ce sel en sulfate afin de doser le potassium.

Dosage de K.

Substance.....	1 g.
Résidu (SO ₄ K ₂).....	1 g. 142

Si le sel initial était le diméthylol-acétylacétate de potassium, on aurait dû obtenir un résidu de 0,435 g. Or on en a obtenu 1,142 g., ce qui correspond à la quantité de sulfate de potassium obtenu à partir de 1 g. de carbonate de potassium. Il s'est donc formé du carbonate de potassium aux dépens du groupement carboxyle de l'éther diméthylol-acétylacétique. Tout se passe comme s'il se produisait une saponification suivie d'une scission interne, d'après les réactions suivantes :



La diméthylolacétone se déshydrate sans doute par la suite, mais, jusqu'à présent, nous n'avons pas pu déterminer expérimentalement la présence de l'un ou de l'autre de ces produits.

Toutes les recherches en vue de l'obtention de l'acide diméthylol-acétylacétique ou d'un de ses sels sont ainsi restées sans résultats. Les alcalis concentrés produisent une forte résinification.

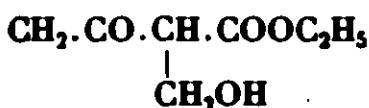
En résumé, dans des conditions expérimentales que nous avons déterminées, la condensation directe de l'éther acétylacétique (1 mol.) avec le formaldéhyde (2 mol.) conduit, avec de bons rendements, à l'éther diméthylol-acétylacétique pur.

L'éther diméthylol-acétylacétique est instable à la chaleur et par suite indistillable.

Il est parfaitement caractérisé par son diacétate (E_b , : 172°) et son imine (F. 185°).

Tous les essais d'hydrolyse sont restés négatifs par suite de l'instabilité soit des groupements CH_2OH soit du groupement carboxyle lui-même.

II. — ÉTHER α -MONOMÉTHYLOL-ACÉTYLACÉTIQUE $C_7H_{12}O_4$.



Dans ce chapitre, nous résumerons tous les essais effectués en vue de préparer l'éther monométhylol-acétylacétique soit par fixation directe d'une molécule de formaldéhyde sur une molécule d'éther acétylacétique, soit par dissociation limitée de l'éther diméthylol-acétylacétique. Malgré que ces essais soient restés négatifs, nous croyons cependant utile de les décrire succinctement.

a) *Condensation d'une molécule d'éther acétylacétique avec une molécule de formaldéhyde à température ordinaire.*

On opère sur les quantités suivantes :

Ether acétylacétique (1 mol.)	65 g.
Formaldéhyde 30 0/0 (1 mol.)	50 cm ³
Carbonate de potassium	1 g.
Eau	5 cm ³

On mélange la solution de carbonate de potassium avec le formol et on ajoute ce mélange à l'éther acétylacétique. On constate une élévation de température de 15 à 20°. On verse la solution formol, carbonate de potassium dans l'éther acétylacétique, par fractions et ramenant chaque fois le mélange à la température ordinaire, chaque addition déterminant, en effet, une élévation de température qui, au début, atteint 15 à 20°. Lorsque tout le formol est introduit on agite à la machine pendant 24 heures. On observe, au cours des additions successives, la formation de deux couches de liquide, les solutions alcooliques de ces deux couches n'étant pas colorées par le perchlorure de fer. On peut en conclure d'une part que tout l'éther acétylacétique est entré en réaction, d'autre part qu'il ne s'est pas formé d'éther monométhylol-acétylacétique.

On extrait à l'éther, sèche la solution étherée sur sulfate de magnésium anhydre et évapore l'éther. On obtient 56 g. de produit brut (I), huileux, incolore, d'indice de réfraction $n_D^{20} = 1,4720$.

Déterminations analytiques sur l'huile I.

a) *Dosage de C et H.*

C 53,4 H 7,44

b) *Poids moléculaire. (Cryoscopie dans l'acide acétique.)*

M 200,0

Ces résultats nous amènent donc à conclure que nous avons obtenu dans cet essai non pas l'éther méthylol-acétylacétique, mais un éther de la série méthylène bis-acétylacétique qui sera étudié dans un chapitre ultérieur.

b) *Condensation d'une molécule d'éther acétylacétique avec une molécule de formaldéhyde à basse température.*

On opère sur les quantités suivantes :

Ether acétylacétique (1 mol.).....	65 g.	} (A)
Formaldéhyde 30 0/0 (1 mol).....	50 cm ³	
Carbonate de potassium.....	1 g.	
Eau.....	5 cm ³	

Le mode opératoire est identique à celui de l'essai précédent, mais les mélanges sont refroidis à -10° dans un mélange réfrigérant glace-sel. On observe cette fois qu'après addition totale du mélange A, la solution obtenue est homogène et qu'elle donne encore en solution alcoolique une réaction colorée rouge avec le perchlorure de fer. Mais si on laisse le mélange revenir à $15-18^{\circ}$, on observe à ce moment que la température monte rapidement à 28° et qu'il se forme deux couches. Après agitation pendant 3 heures à la machine, on extrait à l'éther, sèche sur sulfate de magnésium anhydre et évapore l'éther. On obtient 54 g. de produit huileux (II).

La solution alcoolique de II n'est pas colorée par le perchlorure de fer. D'autre part, il ne décolore pas l'eau de brome et possède un indice de réfraction $n_D^{20} = 1,4720$. On peut donc conclure à l'identité des huiles I et II.

e) *Condensation d'une molécule de formaldéhyde anhydre avec le dérivé sodé de l'éther acétylacétique en présence d'éthylate de sodium comme agent de condensation.*

On prépare séparément une solution alcoolique, d'une part de formaldéhyde anhydre, d'autre part du dérivé sodé de l'éther acétylacétique.

Préparation de la solution alcoolique de formaldéhyde anhydre.

On dépolymérise par chauffage au bain d'huile du trioxyméthylène commercial et dissout le formaldéhyde formé dans de l'alcool absolu refroidi par un mélange réfrigérant. On arrête l'opération quand il s'est dissous un quart de molécule de formaldéhyde, soit 7,5 g.

Préparation du dérivé sodé de l'éther acétylacétique.

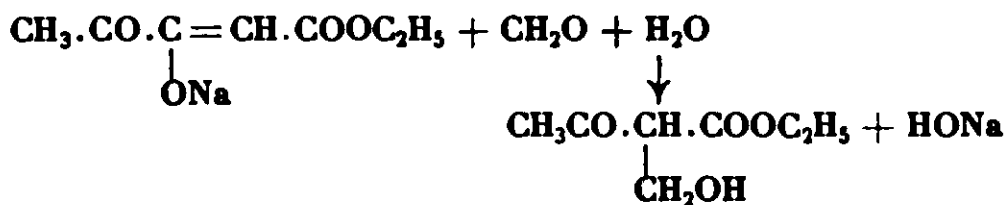
On opère sur les quantités suivantes :

Ethylate de sodium (1 mol. + 1 0/0).....	19 g.
Ether acétylacétique (1 mol.).....	32,5 g.
Alcool.....	34,5 g.

On obtient ainsi une solution alcoolique à 50/0 d'éthylate de sodium.

On verse la solution alcoolique de formaldéhyde dans le dérivé sodé de l'éther acétylacétique, en ayant soin de refroidir, la réaction étant exothermique. Après addition complète, on agite deux heures à la machine. On décompose ensuite le dérivé sodé en le versant dans un mélange d'acide sulfurique à 20 0/0 et de glace pilée. Quand la réaction de ce mélange est neutre, on extrait à l'éther et sèche la solution étherée sur sulfate de magnésium anhydre. Finalement, on obtient 25 g. d'un produit très visqueux légèrement jaunâtre. La solution alcoolique de ce produit n'est pas colorée par le perchlorure de fer; par contre, l'eau de brome est immédiatement décolorée. On peut conclure que là encore, dans ce cas, il ne s'est pas formé d'éther monométhylol-acétylacétique.

Au cours de cet essai, la réaction d'addition la plus simple qui aurait pu se produire est la suivante :



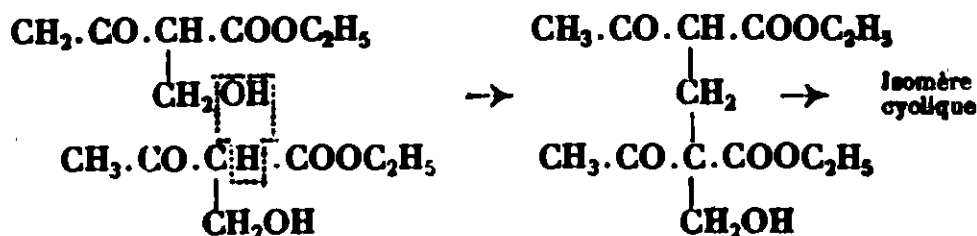
Nous n'avons pas, en réalité, obtenu l'éther monométhylol-acétylacétique et le produit final n'a pas été obtenu dans un état de pureté suffisant pour pouvoir être soumis à des déterminations analytiques. Mais, considérant son action sur l'eau de brome et sa réaction de coloration négative avec le perchlorure de fer, nous avons été amené à supposer qu'il n'est autre que le produit obtenu par Wülfing (2), c'est-à-dire l'éther monométhylène-acétylacétique.

On pourrait penser que cette réaction de déshydratation est due à la présence de l'acide sulfurique à 20 0/0 lors de la décomposition du dérivé sodé, mais en opérant avec de l'acide acétique, les résultats ont été identiques. Nous faisons remarquer d'ailleurs qu'il ne s'agit ici que d'une hypothèse que nous n'avons pas pu vérifier jusqu'à présent.

d) Essai de décomposition thermique de l'éther diméthylol-acétylacétique à 45° sous 20 mm.

On opère sur 10 g. d'éther diméthylol-acétylacétique. On chauffe l'éther diméthylol-acétylacétique dans un ballon à distiller au bain d'eau à 45° sous 20 mm. A l'aide d'un capillaire, on fait passer de l'air, qui entraîne le formaldéhyde. On suit l'opération au poids et arrête le chauffage quand on a atteint la constance de poids. On a enregistré, à ce moment, une perte de 1,3 g. (Théorie pour 1 molécule de CH_2O : 1,58).

La solution alcoolique du produit résiduaire n'est pas colorée par le perchlorure de fer: il ne peut donc s'agir de l'éther monométhylol-acétylacétique.



(Institut de Chimie de Strasbourg,
Laboratoire de Chimie Organique.)

**N° 50. — Sur la condensation de l'aldéhyde formique
avec l'éther acétylacétique. (II);
par H. GAULT et J. BURKHARD.**

(18.12.1937.)

Parallèlement à l'étude des dérivés méthyloliques de l'éther acétylacétique (H. Gault et J. Burkhard (I), *Bull.*, t. 4, p. 385), nous avons fait l'étude des produits de condensation de l'aldéhyde formique avec l'éther méthylène-bis-acétylacétique.

Nous avons pu isoler, d'une part deux dérivés *monométhyloliques* (Éthers α et β) et un dérivé *diméthylolique* (Éther γ) dont nous avons établi les modes de préparation soit à partir de l'éther méthylène-bis-acétylacétique soit à partir de l'éther acétylacétique lui-même. Nous avons fait l'étude chimique de ces éthers dont la structure moléculaire, encore indéterminée, est cependant cyclique.

Il résulte de nos recherches que l'éther acétylacétique est susceptible de se condenser avec le formaldéhyde avec formation de toute une série de composés, acycliques et cycliques, correspondant à une fixation simple de l'aldéhyde ou à une véritable condensation par élimination d'eau.

Nous avons précisé dans notre travail les conditions expérimentales, concentrations, température, catalyseur, c'est-à-dire, pour nous, réaction de milieu, dans lesquelles il faut se placer pour obtenir l'un ou l'autre de ces produits de condensation.

**B. — CONDENSATION DE L'ÉTHER MÉTHYLÈNE-BIS-ACÉTYLACÉTIQUE
AVEC LE FORMALDÉHYDE.**

I. — Formes isomériques de l'éther monométhylol-méthylène-bis-acétylacétique (Groupe I).

Les recherches que nous avons effectuées dans cette voie nous ont permis d'obtenir deux groupes de composés correspondant, l'un à l'éther monométhylol-méthylène-bis-acétylacétique (Groupe I), l'autre à l'éther diméthylol-méthylène-bis-acétylacétique (Groupe II). De ce fait, nous avons divisé notre travail en deux chapitres traitant successivement de ces deux groupes de composés.

Bien que le premier produit de fixation de l'aldéhyde formique sur l'éther méthylène-bis-acétylacétique dont on puisse envisager

la formation, soit l'éther monométhylol-méthylène-bis-acétylacétique $C_{14}H_{12}O_7$ (Tableau formule II), nous n'avons cependant pu l'isoler dans aucune des condensations que nous avons effectuées. Par contre, nous avons obtenu deux de ses isomères, résultant vraisemblablement d'une transformation secondaire de l'éther monométhylol-méthylène-bis-acétylacétique intermédiairement formé, en condensant une molécule d'éther acétylacétique soit avec une molécule de formaldéhyde, soit avec une molécule d'éther diméthylol-acétylacétique.

Ces deux éthers sont l'un solide (Ether α) et parfaitement défini, et l'autre liquide (Ether β); nous tenons l'éther β lui-même pour défini (voir page 00), malgré que la présence de traces de l'éther α ne soit pas exclue.

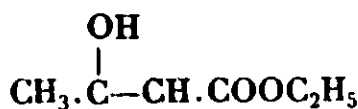
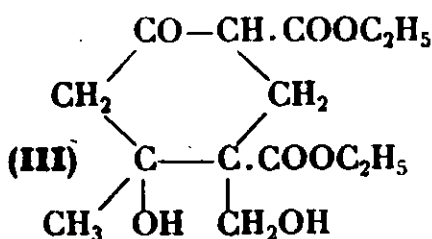
Ni l'un ni l'autre de ces deux éthers ne donne de réactions colorées avec le perchlorure de fer. L'éther β conduit, par action de l'ammoniac et de l'hydrazine, évidemment par perte simultanée d'aldéhyde formique et d'alcool, aux deux dérivés dihydropyridique et dipyrazolonique connus de l'éther méthylène-bis-acétylacétique tandis que l'éther α ne donne pas ces réactions. Nous n'avons pu obtenir, pour aucun de ces dérivés, les composés cétoniques habituels du complexe acétylacétique.

D'ailleurs, un premier examen spectroscopique dans l'U. V., que nous devons à l'obligeance de M^{me} Ramart-Lucas et de M^{me} Grumes permet de conclure effectivement à l'absence de fonctions cétones libres dans les éthers α et β .

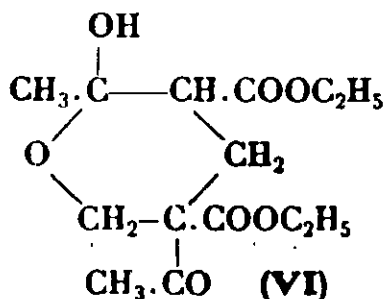
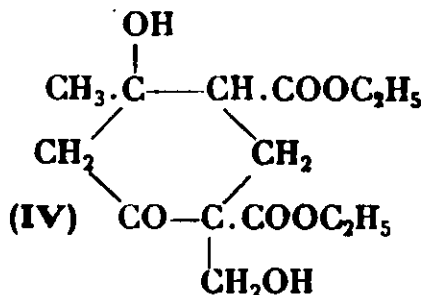
Les deux éthers réagissent avec le chlorure d'acétyle, mais l'éther α seul nous a donné un dérivé acétylé bien défini.



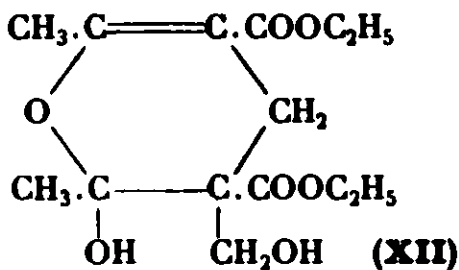
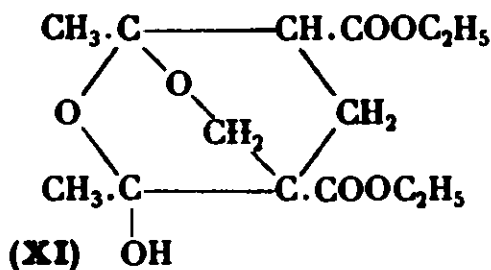
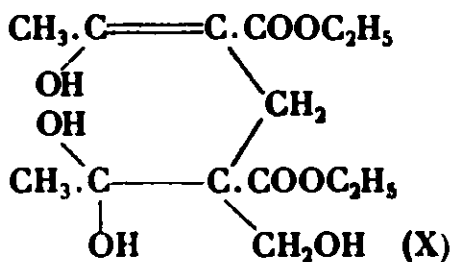
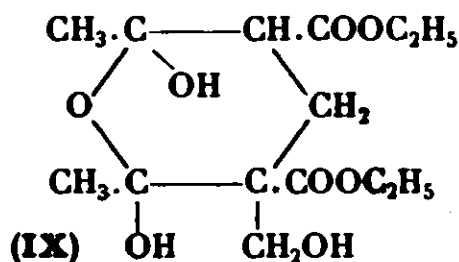
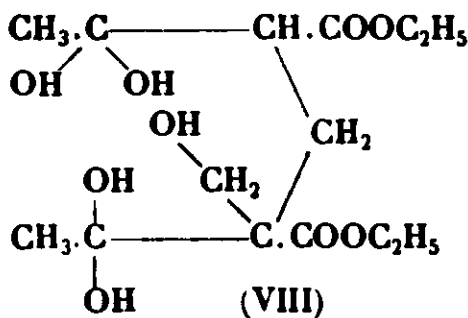
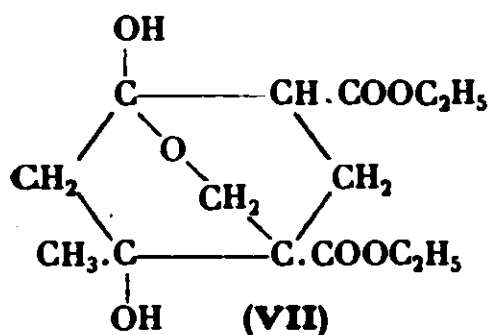
(I)

(II) CH_2OH 

(V)



(VI)



Sur ces bases expérimentales, il est possible de faire immédiatement une première discrimination entre les diverses formules de constitution que l'on peut assigner à des composés répondant à la formule $C_{14}H_{22}O_7$ et non pas $C_{14}H_{22}O_6$, isomères de l'éther monométhylol-méthylène-bis-acétylacétique. Ces formules, représentées dans le tableau précédent (numérotées en chiffres gras), sont accompagnées, en outre, de celles des composés hypothétiques dont il est possible d'imaginer la formation intermédiaire. Nous verrons par la suite et dans les chapitres relatifs à ces deux éthers, lesquelles de ces formules paraissent devoir être retenues sans qu'il nous soit possible, d'ailleurs, dans l'état actuel de nos recherches, de pouvoir fixer définitivement notre choix.

Ci-contre : tableau représentatif des formules envisagées.

Les éthers représentés par les formules III, IV, VI, VII, IX, XI et XII peuvent être considérés comme dérivant de l'éther monométhylol-méthylène-bis-acétylacétique (II, V, VIII, X) par simple ou double cyclisation.

Les éthers III et IV résultent d'une cyclisation par céto-lisation interne.

L'éther VI résulte d'une double cyclisation par semi-acétalisation interne analogue à celle de la lévulose.

L'éther VII résulte d'une double cyclisation par céto-lisation et semi-acétalisation internes.

L'éther XI résulte d'une cyclisation pyranique.

L'éther XII résulte d'une cyclisation dihydro-pyranique et d'une

déshydratation par VII et VIII ou bien directement d'une cyclisation sur le monoénol de l'éther méthyl-méthylène-bis-acétylacétique (X).

Compte tenu des caractéristiques des éthers α et β , nous sommes conduit à rejeter les formules II et III parce qu'elles renferment une fonction β -cétonique qui devrait donner une réaction colorée avec le perchlorure de fer.

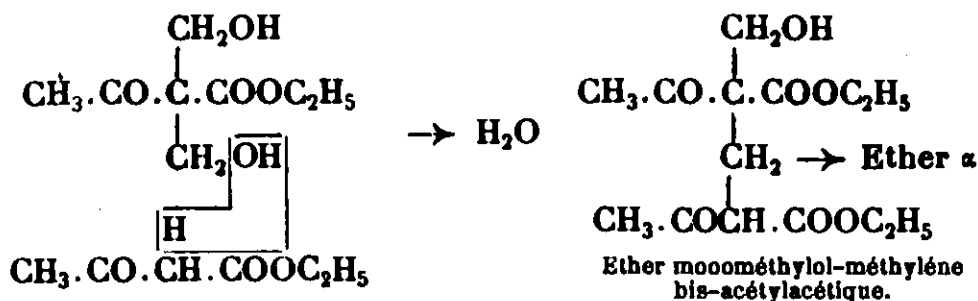
1. ETHER α .

a) Modes d'obtention.

a) Condensation de l'éther diméthylol-acétylacétique avec l'éther acétylacétique :

Comme nous l'exposons dans nos conclusions, nous admettons que tous les produits de condensation de l'éther acétylacétique avec le formaldéhyde se forment, en réalité, à partir de l'éther diméthylol-acétylacétique qui constituerait le premier terme de la réaction.

S'il en est réellement ainsi, on est en droit de concevoir que l'éther monométhylol-méthylène-bis-acétylacétique puisse prendre naissance par condensation directe de l'éther diméthylol-acétylacétique avec l'éther acétylacétique et donner ensuite naissance, par une réaction d'isomérisation secondaire, à l'éther α .



Voici les détails de notre mode opératoire.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether diméthylolacétylacétique.....	19,0
Ether acétylacétique.....	13,0
CO ₂ K ₂	3,0
Eau.....	5 cm ³

On fait le mélange à température ordinaire, on agite et l'on constate immédiatement une élévation de la température qui monte de 28° à 38°. On laisse refroidir, puis on agite à la machine pendant 8 heures environ. On extrait ensuite à l'éther, lave à plusieurs reprises à l'eau, et sèche la solution étherée sur sulfate de magnésium anhydre. On ajoute ensuite un volume égal d'éther de pétrole et il se sépare une huile insoluble. Après élimination du solvant à l'air et dans le vide sulfurique, on obtient 28 g. de produit huileux. Au bout de quelques jours, on parvient à amorcer une cristallisation qui se poursuit lentement et on arrive finalement à séparer 12 g. de solide et 15 g. de liquide.

L'étude du produit liquidé fera l'objet du chapitre suivant.

L'étude du produit solide qui, recristallisé, fond à 87°, constitue l'objet du présent chapitre. Comme nous le verrons par la suite, les deux produits solide et liquide répondent à la formule brute $C_{14}H_{22}O_7$ et sont donc isomères.

β) Condensation de l'éther acétylacétique avec le formaldéhyde :

Ce mode d'obtention est pour ainsi dire identique à celui décrit dans le paragraphe précédent, sauf toutefois qu'il présente l'avantage de partir de l'éther acétylacétique sans qu'il soit nécessaire d'isoler intermédiairement l'éther diméthylol-acétylacétique.

Onopère sur les quantités suivantes :

Ether acétylacétique (1 mol.).....	130 g.
Formaldéhyde (1 mol.).....	100 g.
Carbonate de potassium.....	10 g.
Baa.....	10 cm ³

1^{re} Phase. — On verse à basse température (— 12°) l'éther acétylacétique (1^{re} moitié) dans le mélange de l'aldéhyde formique et de la solution de carbonate de potassium, par petites fractions, suivant le mode opératoire adopté pour la préparation de l'éther diméthylol-acétylacétique (voir p. 389).

2^e Phase. — On laisse revenir ensuite à 18° et on ajoute la deuxième moitié de l'éther acétylacétique. On constate que la température monte jusqu'à 35° environ, puis le mélange, d'abord homogène, se trouble et enfin on observe la formation de deux couches. On agite ensuite à la machine pendant 12 heures au moins, et, à ce moment, on constate la formation d'un produit solide qui reste en suspension. On prolonge l'agitation pendant 12 heures encore. On essore et on recueille 100 g. de produit solide brut que l'on fait recristalliser dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. Finalement, on obtient 65 g. de produit recristallisé, qui fond à 87° et est donc identique à celui obtenu à partir de l'éther diméthylolacétylacétique.

Le rendement en produit brut est de 72 0/0 et de 43 0/0 en produit recristallisé.

(a) *Dosage de C et H.*

Trouvé H 7,48 C 55,4 Calculé pour $C_{14}H_{22}O_7$ H 7,4 C 55,6

(b) *Poids moléculaire. (Cryoscopie dans l'acide acétique).*

Trouvé 295,9 Calculé pour $C_{14}H_{22}O_7$ 302

b) *Propriétés physiques.*

L'éther a est un produit solide, blanc, inodore F. 87°. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène et l'acide acétique, insoluble dans l'eau et l'éther de pétrole.

c) *Propriétés chimiques.*

Caractérisation des différentes fonctions.

a) *Fonction alcool :*

Dérivé acétylé : $C_{11}H_{22}O_4$.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether α (1 mol.).....	50 g.
Chlorure d'acétyle (1 mol.).....	15 g.

On introduit l'éther α dans le chlorure d'acétyle en refroidissant dans de l'eau glacée. On laisse séjourner deux jours, puis on verse le mélange sur de la glace pilée mélangée avec du bicarbonate de soude. On constate immédiatement la formation d'un dépôt solide que l'on essore et lave à l'eau. On reprend à l'éther et, par évaporation de celui-ci à température ordinaire, on recueille de très beaux cristaux blancs. Finalement, on obtient 33 g. de produit cristallisé.

Le rendement est de 42,4 0/0 par rapport à la théorie.

(a) *Dosage de C et H.*

Trouvé H 7,22 7,17, C 58,29 58,77, Calculé pour $C_{11}H_{22}O_4$, H 6,8 C 58,8

(b) *Poids moléculaire (Cryoscopie dans l'acide acétique).*

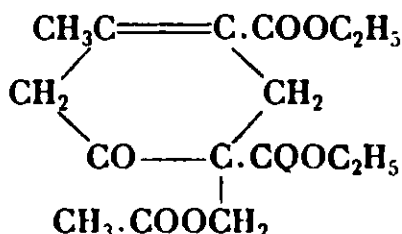
Trouvé 314 Calculé 326

Propriétés physiques :

L'acétate de l'éther α est un solide blanc inodore, bien cristallisé, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, insoluble dans l'eau et l'éther de pétrole. La solution alcoolique n'est pas colorée par le perchlorure de fer. F. 79°.

Essai de distillation sous 22 mm.	F. 70°
Chargé 12 g.	
Fraction I. 160 à 196°.....	0,5
Fraction II. 195 à 200°.....	8,0
Fraction III. 200 à 205°.....	0,5
Résidu.....	1,0
Pertes.....	2,0
	12,0

Remarques sur cet acétate. — D'après sa formule brute, cet acétate serait un dérivé de l'éther méthylolméthylène-bis-acétylacétique déshydraté. Pour cette raison, et compte tenu de ce qu'il ne donne aucune réaction colorée avec Cl_3Fe , la formule la plus admissible serait la suivante :



Cette formule dériverait de la formule (IV) de notre tableau récapitulatif (voir page 422).

b) Fonction cétone :

a) Action de l'ammoniac.

En faisant réagir, dans diverses conditions opératoires, l'ammoniac sur l'éther α , nous n'avons pu isoler aucun dérivé caractéristique.

β) Action de la phénylhydrazine.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether α	2g.
Phénylhydrazine.....	2 g.
Alcool.....	5 cm ³

La solution alcoolique abandonnée à elle-même ou diluée par addition d'eau, ne laisse déposer aucun produit défini. A la longue, on observe la séparation de produits résineux.

γ) Action du chlorhydrate d'hydroxylamine.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether α	2 g.
Chlorhydrate d'hydroxylamine.....	2 g.
Alcool à 50 0/0.....	10 cm ³

La solution hydroalcoolique, abandonnée à elle-même ou diluée par addition d'eau, ne laisse déposer aucun produit défini. A la longue, il se sépare une huile.

En résumé, l'éther α (F. 87°) nous a conduit à un dérivé acétylé répondant à la formule brute $C_{16}H_{22}O_7$. D'autre part, nous n'avons pu obtenir aucun dérivé de la fonction cétonique, soit qu'il ne s'en forme pas, soit que nous n'ayons pas pu l'isoler.

En nous basant sur les propriétés de l'éther α lui-même et sur la formation, à partir de cet éther, d'un dérivé acétylé, nous considérerons comme possibles les formules IV, IX et XII. Nous ne pencherons pour l'instant en faveur ni de l'une ni de l'autre de ces formules : nous manquons en effet de preuves expérimentales directes, et nous n'avons pas eu le temps nécessaire de faire une étude détaillée de cette constitution.

Nous tenons pourtant à faire remarquer que la formule IV répond le mieux à l'hypothèse de l'acétate du produit déshydraté. Mais elle a l'inconvénient de posséder une fonction cétone libre ce qui est contraire, à l'examen spectroscopique dans l'U. V., ainsi qu'à l'absence des dérivés cétoniques.

D'autre part, les sucres semi-acétalliques donnent très facilement des acétates; en raisonnant par analogie, on peut conclure que les formules semi-acétalliques de notre éther paraissent peu probables.

1. ETHER β .a) *Modes d'obtention.*

Cet éther se forme par condensation d'une molécule d'éther diméthylol-acétylacétique avec une molécule d'éther acétylacétique. Cette condensation peut être effectuée aussi en deux phases successives comme pour l'éther α selon les deux modes opératoires suivants :

α) Condensation de l'éther diméthylol-acétylacétique avec l'éther acétylacétique.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether acétylacétique (1 mol.).....	65 g.
Ether diméthylol-acétylacétique (1 mol.).....	95 g.
Eau.....	70 g.
Carbonate de potassium.....	2 g.

On mélange la solution aqueuse de CO_3K_2 avec l'éther diméthylol-acétylacétique. On fait tomber, à l'aide d'un entonnoir à brome, l'éther acétylacétique dans ce mélange, à la température ordinaire, en agitant après chaque addition. La solution demeure homogène après l'addition complète de l'éther acétylacétique et la température se maintient à 16° . On agite encore et note les variations de température en fonction du temps. Ces observations sont rassemblées dans le tableau ci-après.

Temps	Températures	Temps	Températures
0	16	30	34
15	21	35	34
20	29	45	33
25	33	50	31

Au bout de 20 minutes, on observe l'apparition d'un louche suivi d'une séparation du liquide en deux couches.

Au moment où la température commence à baisser, on constate que la solution alcoolique d'une prise de la couche huileuse inférieure est à peine colorée par le perchlorure de fer. On agite encore pendant une heure à la machine jusqu'à ce que le mélange soit revenu à la température ordinaire. L'essai de coloration au perchlorure de fer est à ce moment complètement négatif et l'on peut en conclure que la totalité de l'éther acétylacétique est entrée en réaction.

On extrait à l'éther, lave à l'eau, sèche la solution étherée sur sulfate de magnésium anhydre et évapore enfin l'éther à la température ordinaire. Finalement, on obtient une huile (125 g.), incolore et inodore. On peut aussi laver la solution étherée à plusieurs reprises à l'eau, puis après séchage sur SO_4Mg , l'additionner d'éther de pétrole. Il se précipite une huile qu'on abandonne à l'air, puis dans le vide sulfurique, jusqu'à constance de poids.

(a) *Dosage de C et H.*

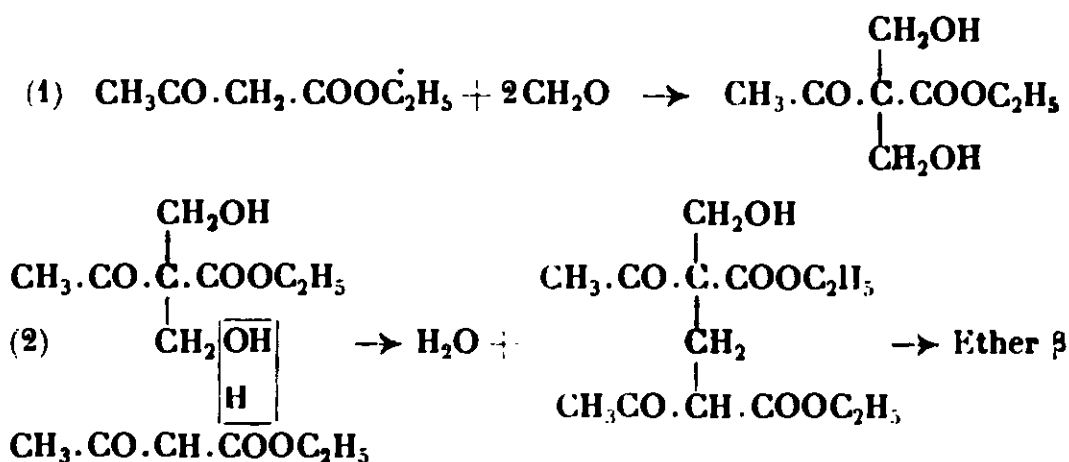
Trouvé C 55,4 H 7,41 Calculé $C_{14}H_{12}O_4$ C 55,6 H 7,28

(b) *Poids moléculaire. (Cryoscopie dans l'acide acétique).*

Trouvé 300,2 Calculé 302

β) Condensation de l'éther acétylacétique avec le formaldéhyde.

Au lieu d'isoler intermédiairement l'éther diméthylolacétylacétique, on condense directement, en deux phases successives, l'éther acétylacétique avec le formaldéhyde, selon les deux réactions suivantes :



On opère sur les quantités suivantes :

Ether acétylacétique (2 molécules)	200 g.
Formaldéhyde à 30 0/0 (2 molécules)	200 cm ³
Carbonate de potassium	2 g.
Eau	5 g.

On verse, à l'aide d'un entonnoir à brome, la première moitié de l'éther acétylacétique dans le mélange de formaldéhyde, carbonate de potassium et eau, contenu dans un ballon muni d'un agitateur mécanique et refroidi à -12° par un mélange réfrigérant glace-sel. La solution reste homogène, comme dans le cas de la préparation de l'éther diméthylol-acétylacétique. On attend que la réaction colorée au perchlorure de fer soit négative ; à ce moment, on ajoute, en une fois, tout en maintenant la température à -12° , la deuxième moitié de l'éther acétylacétique. On laisse séjourner ce mélange homogène pendant 12 heures et toujours à la température de -12° . Au bout de ce temps, on constate la formation de deux couches. On extrait à plusieurs reprises à l'éther, la solution étherée est lavée à l'eau pour éliminer éventuellement l'éther diméthylolacétylacétique, séchée sur sulfate de magnésium anhydre et, après filtration, additionnée d'un volume égal d'éther de pétrole ; il se précipite une huile que l'on décante. On obtient ainsi 224 g. de produit huileux, incolore, inodore et dont la solution alcoolique n'est plus colorée par le perchlorure de fer. En évaporant les eaux-mères, on recueille encore 75 g. d'huile présentant des caractéristiques identiques.

On obtient, à partir de 260 g. d'éther acétylacétique 299 g. d'éther β , ce qui correspond à un rendement, par rapport à la théorie, de 93 0/0.

(a) *Dosage de C et H.*

Trouvé C 55,37 H 7,9 Calculé $C_{14}H_{22}O_2$ C 55,6 H 7,2

(b) *Poids moléculaire. (Cryoscopie dans l'acide acétique.)*

Trouvé M 306 Calculé $C_{14}H_{22}O_2$ M 302

b) *Propriétés physiques.*

L'éther β est une huile incolore, inodore; soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique; insoluble dans l'eau et l'éther de pétrole.

Essai de distillation de l'éther β sous 20 mm.

On charge dans un ballon de 150 cm³, muni d'une colonne Vigreux à un plateau, 100 g. d'éther β et on distille sous 20 mm. Dès le début, il se produit une notable condensation d'eau due, sans doute, à une déshydratation, suivie d'un dépôt abondant de trioxyméthylène. D'autre part, on observe une résinification intense.

c) *Propriétés chimiques.*

Caractérisation des fonctions.

a) *Fonction alcool.*

α) *Action du chlorure d'acétyle.*

On opère sur les quantités suivantes :

Ether β (1 mol.)	75,5 g.
Chlorure d'acétyle (1 mol.)	19,5 g.

On verse l'éther β dans le chlorure d'acétyle refroidi à 0° et on observe immédiatement un dégagement abondant de gaz chlorhydrique. On suit la technique habituelle de préparation des dérivés acétylés. Finalement on recueille 50 g. d'huile brut que l'on soumet à la distillation.

Sous 20 mm., on observe une décomposition totale du produit sans que l'on puisse recueillir aucune fraction de distillation.

Sous 0,1, les essais de distillations restent négatifs et on enregistre dans tous les cas une décomposition du produit.

Du fait que nous n'avons pu obtenir qu'un produit indistillable et incristallisable, nous avons abandonné provisoirement son étude.

Remarque. — La technique de Shotten-Baumann, modifiée par Einborn, pour l'obtention des dérivés acétylés n'a pas davantage donné de résultats positifs.

β) Action de l'isocyanate de phényle.

Nous avons isolé exclusivement de la diphenylurée dont la formation peut être consécutive à une déshydratation.

b) Fonction cétone.

a) Action de l'hydrate d'hydrazine.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether β.....	5 g.
Hydrate d'hydrazine 50 0/0.....	5 g.

On verse l'hydrate d'hydrazine dans une solution alcoolique de l'éther β. On observe un dégagement de chaleur notable avec élévation de la température jusqu'à 30° environ. Il se forme un précipité jaune clair qu'on essore et lave à l'eau et à l'éther. Le produit obtenu fond entre 310 et 315°, point de fusion de la bis-pyrazolone de l'éther méthylène-bis-acétylacétique.

Le mélange de ce produit avec la bis-pyrazolone de l'éther méthylène-bis-acétylacétique fond aussi entre 310° et 315°; on peut donc conclure à l'identité des deux produits.

β) Action de l'ammoniac sec.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether β.....	10 g.
Alcool absolu.....	100 g.

On fait passer pendant une heure un courant d'ammoniac sec dans la solution alcoolique refroidie à 0° dans de l'eau glacée. On laisse évaporer ensuite l'alcool à la température du laboratoire. Il se précipite un produit solide jaune clair F. 174°; ce point de fusion correspond à celui du dérivé dihydropyridique de l'éther méthylène-bis-acétylacétique; le mélange des deux produits fond à cette même température et nous avons conclu à leur identité.

γ) Action de la phénylhydrazine.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether β.....	2 g.
Phénylhydrazine.....	2 g.
Alcool.....	5 cm ³

Au moment où l'on fait le mélange, il ne se produit aucune élévation de température. La solution alcoolique abandonnée à elle-même ou diluée par addition d'eau, ne laisse déposer aucun produit défini. A la longue, on observe la séparation de produits résineux.

δ) Action du chlorhydrate d'hydroxylamine.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether β	2 g.
Alcool	5 cm ³
Chlorhydrate d'hydroxylamine	2 g.
Eau	5 cm ³

La solution hydroalcoolique, abandonnée à elle-même ou diluée avec de l'eau, ne laisse déposer aucun produit défini.

c) Fonction éther-sel.

Tous les essais de saponification sont restés sans résultats positifs, c'est-à-dire qu'ils ont conduit uniquement à des résines, neutres et insolubles dans l'eau.

Il ressort, de l'étude chimique effectuée sur l'éther β , deux faits importants :

1° Il a été impossible d'isoler aucun dérivé caractéristique de la fonction alcool ;

2° Nous n'avons pu isoler aucun dérivé de la fonction cétonique de l'éther β lui-même, mais par contre, nous avons obtenu certains dérivés de l'éther méthylène-bis-acétylacétique. Nous tenons d'ailleurs, à faire remarquer que ces dérivés n'ont été obtenus qu'en quantités minimales par rapport à l'éther β utilisé et ne permettent donc pas de tirer une conclusion définitive sur la constitution même de cet éther. On peut toutefois penser que les groupements hydroxyle et carbonyle sont englobés dans une forme cyclique qui, sous diverses actions, se décyclise en éther méthylène-bis-acétylacétique, lequel réagit, par la suite, pour donner ses dérivés caractéristiques.

Un premier examen spectroscopique dans l'I. V. a, d'ailleurs, montré qu'aucune fonction cétonique libre n'existait dans cet éther : ce qui n'exclut pas, d'ailleurs, dans le cas où la fonction cétonique primitive se trouverait sous la forme semi-acétalique, la possibilité de formation des dérivés cétoniques correspondants.

Tableau résumant les modes opératoires suivis pour obtenir soit l'éther α , soit l'éther β .

Ether α	Ether β
1) Action de l'éther acétylacétique sur l'éther diméthylolacétylacétique.	1) Action de l'éther acétylacétique sur l'éther diméthylolacétylacétique.
Température ordinaire.	Basse température.
CO ₂ K ₂ utilisé : 15,0/0 de la quantité d'éther acétylacétique.	CO ₂ K ₂ utilisé : 3,0/0.
2) Action de l'éther acétylacétique sur le formaldéhyde.	2) Action de l'éther acétylacétique sur le formaldéhyde.
Réaction en deux phases :	Réaction en deux phases :
1 ^{re} phase : t° = - 12°.	1 ^{re} phase : t° = - 12°.
2 ^e phase : t° = 20° à 30°.	2 ^e phase : t° = - 6° à - 10°.
CO ₂ K ₂ utilisé : 0,80/0.	Laisser séjourner à cette température jusqu'à formation de deux couches

Comme nous l'avons indiqué au début de ce chapitre (p. 411), nos résultats expérimentaux nous conduisent à admettre que les éthers

α et β répondent vraisemblablement à l'une ou à l'autre des formules suivantes :

Ether α : Formules IV, IX et XII.

Ether β : Formules VII et XI.

Il ne nous est pas possible de faire un choix définitif entre ces formules.

II. — Formes isomériques de l'éther diméthylol-méthylène-bis-acétylacétique (Groupe II).

Le premier produit de fixation de l'aldéhyde formique sur l'éther méthylène-bis-acétylacétique, dans des proportions de deux molécules d'aldéhyde pour une molécule d'éther, dont on puisse envisager la formation, est l'éther diméthylol-méthylène-bis-acétylacétique $C_{15}H_{24}O_8$ (tableau formule II). Nous avons isolé un seul produit de condensation solide que nous appellerons l'éther γ . Comme nous le verrons par la suite, nous ne sommes pas fixé sur la structure moléculaire de cet éther. Il est possible, toutefois, d'imaginer une série de formules de constitution que nous rassemblons dans le tableau ci-contre. Nous verrons, dans les conclusions, celles de ces formules en faveur desquelles nous penchons.

Les éthers représentés par les formules III, IV, VI, VII, IX, X, peuvent être considérés comme dérivant de l'éther diméthylol-méthylène-bis-acétylacétique (II, V et VIII) par simple ou double cyclisation.

Les éthers III et IV résultent d'une cyclisation par céto-lisation interne.

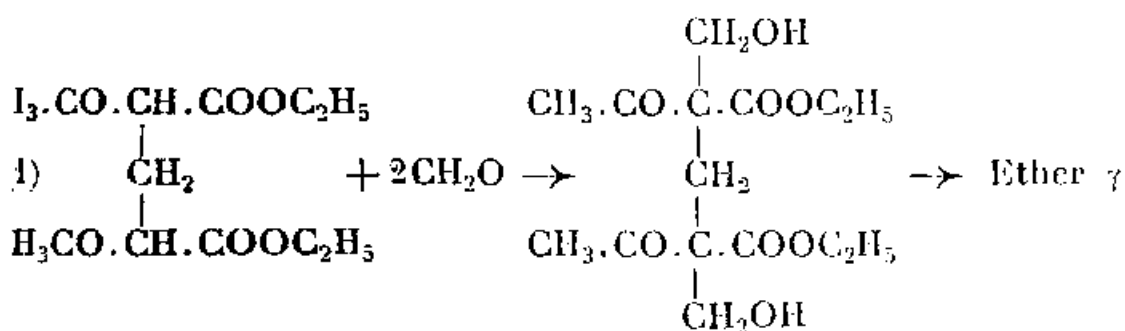
L'éther VI résulte d'une cyclisation par semiacétalisation analogue à celle du lévulose.

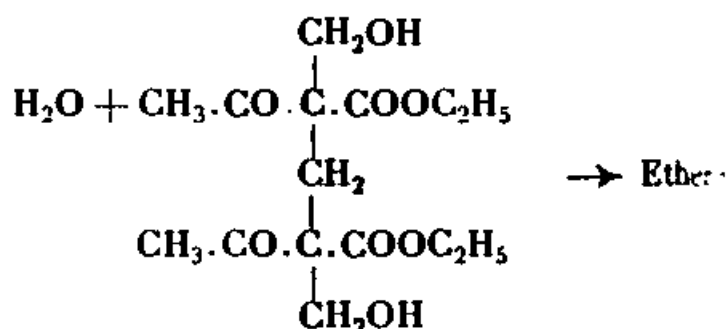
L'éther VII résulte d'une double cyclisation par céto-lisation et semiacétalisation internes.

L'éther X résulte d'une cyclisation pyranique.

ETHER γ .

Cet éther résulte de la condensation, soit de deux molécules de formaldéhyde avec une molécule d'éther méthylène-bis-acétylacétique (1), soit de trois molécules de formaldéhyde avec deux molécules d'éther acétylacétique (2).

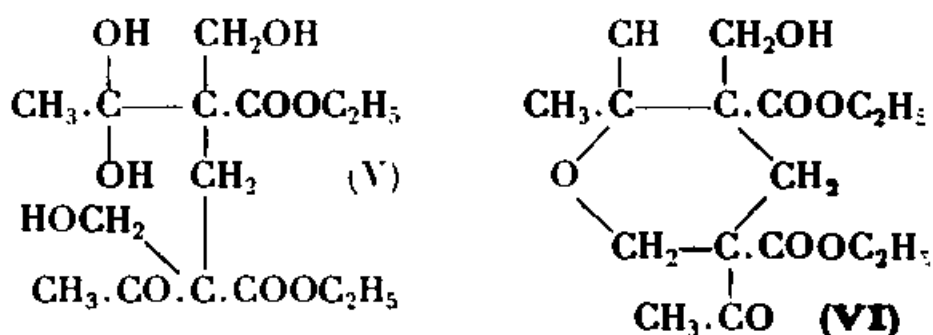
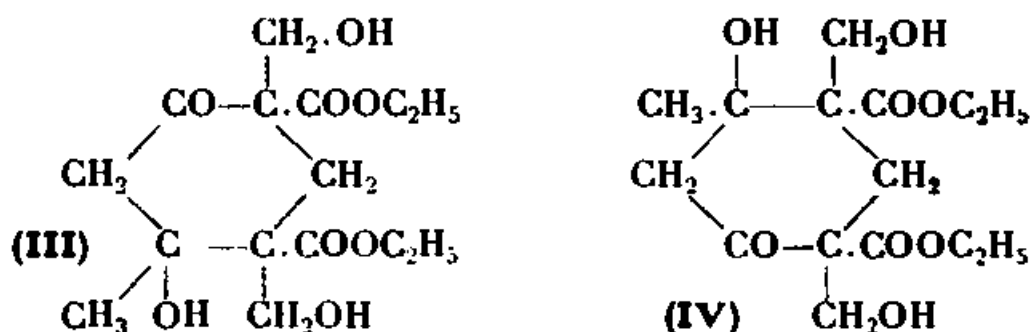
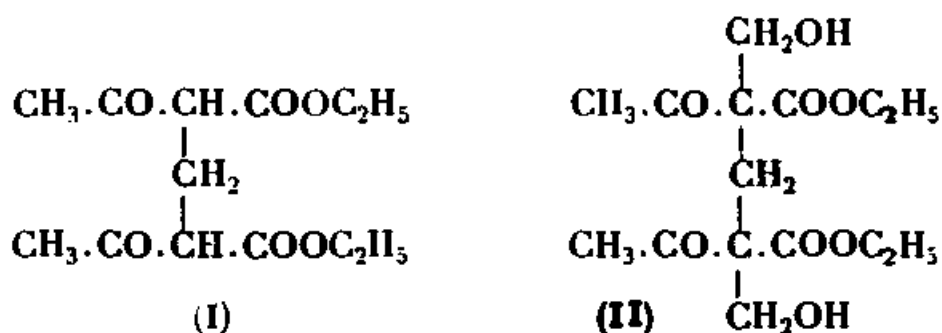


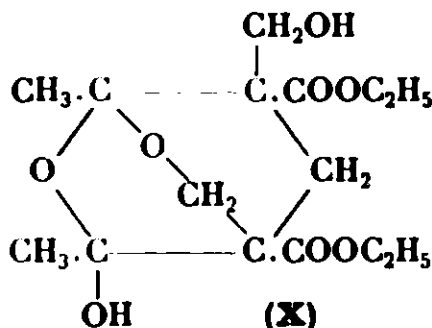
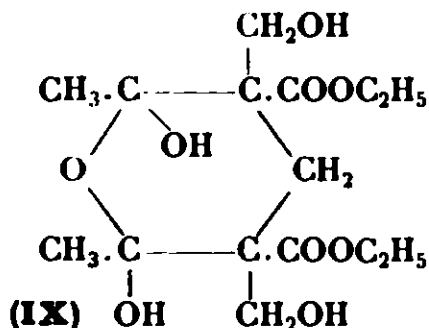
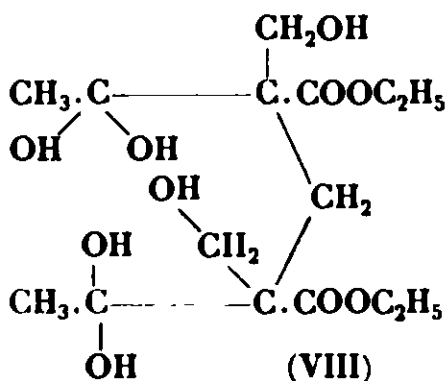
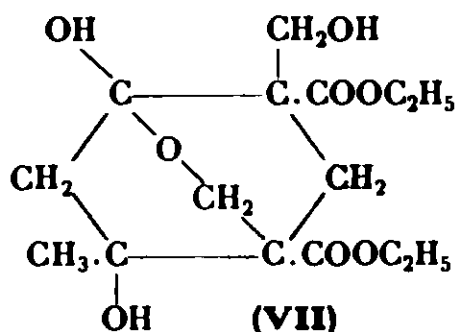


Nous verrons par la suite que cette dernière réaction est la plus intéressante pour la préparation de l'éther γ .

a) Modes d'obtention.

a) Condensation des deux molécules de formaldéhyde avec une molécule d'éther méthylène-bis-acétylacétique.





On opère sur les quantités suivantes :

Ether méthylène-bis-acétylacétique	68 g.
Formaldéhyde à 35 0/0.....	48 g.
CO ₂ K ₂	0,5 g.

On fait le mélange directement et on constate une élévation immédiate de la température jusque vers 30°. Après refroidissement, on agite à la machine pendant 6 heures. Au bout de ce temps, la réaction à FeCl₃ est négative. On extrait à l'éther, lave à H₂SO₄ dilué, puis à l'eau, sèche sur SO₄Mg, et précipite enfin avec de l'éther de pétrole. On obtient ainsi 42 g. de produit huileux qui cristallise peu après. L'évaporation du mélange éther-éther de pétrole jusqu'à disparition du solvant, conduit encore à 25 g. de produit qui cristallise aussi. On obtient donc, dans l'ensemble, 67 g. de solide cristallisé fondant à 101°.

β) Condensation d'une molécule de formaldéhyde avec une molécule d'éther méthylène-bis-acétylacétique.

Au cours de nos études sur les éthers α et β, nous avons effectué cette condensation, mais, contrairement à ce que nous pensions déjà, nous avons obtenu un produit solide fondant à 101°, et c'est pour cette raison que cette réaction figure dans ce chapitre.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether méthylène-bis-acétylacétique.....	68 g.
Formaldéhyde à 35 0/0.....	21,5 g.
CO ₂ K ₂	0,5 g.

On agite le mélange à la machine pendant 4 heures. Au bout de ce temps, il n'y a plus aucune réaction colorée avec le perchlorure de fer. On extrait à l'éther, lave à H₂SO₄ 10 0/0, puis à l'eau et sèche la solution étherée sur SO₄Mg. On ajoute de l'éther de

pétrole, il se sépare une huile qu'on décante; la couche éther-éther de pétrole est évaporée à l'air.

Huile séparée	43 g.
Résidu d'évaporation	25 g.
	68 g.

En laissant séjourner à l'air, il se forme bientôt des cristaux qu'on essore (F. 101°). On prélève 12 g. de la pâte cristalline ainsi obtenue et l'on obtient 6,5 g. de liquide incristallisable et 5,5 g. de solide.

Nous avons momentanément délaissé l'étude du liquide qui, pas plus que le solide, ne donne de coloration avec le perchlorure de fer. En raison des proportions moléculaires (1/1) d'éther méthylène-bis-acétylacétique et de CH_2O mises en œuvre dans cet essai, c'est-à-dire en raison de l'excès d'éther méthylène-bis-acétylacétique dans la réaction, nous nous demandons si le produit liquide obtenu n'est pas une forme isomérique de l'éther méthylène-bis-acétylacétique : nous avons constaté, en effet, que cet éther mis en contact prolongé avec CO_3K_2 se transforme à la longue en un liquide huileux *qui n'est pas coloré par le perchlorure de fer*. Nous nous proposons de reprendre cette étude.

γ) Condensation de trois molécules de formaldéhyde avec deux molécules d'éther acétylacétique.

Ce sont les proportions correspondant à la formation de l'éther diméthylol-méthylène-bis-acétylacétique qui conduit à l'éther γ .

Nous avons mis au point une méthode de préparation basée sur cette réaction.

On condense directement le formaldéhyde avec l'éther acétylacétique à la température de 28°.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether acétylacétique (2 mol.).....	130 g.
Carbonate de potassium.....	10 g.
Eau.....	15 cm ³
Alcool.....	10 cm ³
Formaldéhyde à 30 0/0 (3 mol.).....	150 cm ³

On mélange l'éther acétylacétique avec la solution hydro-alcoolique de carbonate de potassium. On verse ensuite, par petites fractions, le formaldéhyde. La température du mélange s'élève et on règle les additions successives en agitant constamment d'une façon telle que cette température se maintienne à 28° environ. On agite ensuite à la machine pendant 12 heures à la température ordinaire; à ce moment, on constate qu'il s'est formé dans le mélange une masse solide blanche qu'on essore. On lave à l'eau à plusieurs reprises pour éliminer le formaldéhyde et le carbonate de potassium qui pourraient y être retenus. On obtient ainsi 149 g. de produit brut, qu'on recristallise dans un mélange à volumes égaux d'éther et d'éther de pétrole, et lave le précipité, après

essorage au mélange éther-éther de pétrole. Dans cette recristallisation, 60 g. de produit brut donnent naissance à 40 g. de produit recristallisé, qu'on laisse séjourner d'abord à l'air puis dans le vide sulfurique. Les cristaux ainsi obtenus fondent à 101° et sont donc constitués par l'éther recherché $C_{15}H_{24}O_8$ (Ether γ).

A partir de 130 g. d'éther acétylacétique, on obtient 149 g. d'éther γ brut, ce qui constitue un rendement de 90 0/0 par rapport à la théorie.

Le rendement à la recristallisation est de 66 0/0 par rapport au produit brut : le rendement total est donc de 59,4 0/0 par rapport à l'éther acétylacétique initial.

(a) *Dosage de C et H.*

Trouvé	C 54,2	H 7,3	Calculé pour $C_{15}H_{24}O_8$	C 54,26	H 7,23
--------	--------	-------	--------------------------------	---------	--------

(b) *Poids moléculaire. (Cryoscopie dans l'acide acétique.)*

Trouvé	334	Calculé pour $C_{15}H_{24}O_8$
--------	-----	--------------------------------

b) *Propriétés physiques.*

Cet éther se présente sous forme de cristaux blancs inodores, non hygroscopiques. Soluble dans l'éther, l'alcool, le benzène, l'acide acétique, il est insoluble dans l'eau et l'éther de pétrole.

Le point de fusion du produit recristallisé est de 101°, la solution alcoolique de cet éther n'est pas colorée par le perchlorure de fer et il ne décolore pas l'eau de brome.

c) *Propriétés chimiques.*

Détermination des différentes fonctions.

a) *Fonction cétone.*

α Action de l'hydrate d'hydrazine.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether γ (1 mol.)	10 g.
Alcool	10 g.
Hydrate d'hydrazine (2 mol. + excès +)	9 g.

On verse l'hydrate d'hydrazine dans la solution alcoolique de l'éther. On constate un échauffement instantané, la température monte à 30° environ. Bientôt il se sépare un solide jaune et ce dépôt augmente avec le temps. Au bout de 24 heures, on essore, lave à l'eau, puis à l'éther. On recueille ainsi 6 g. de produit solide fondant à une température voisine de 300°.

(a) *Dosage de C et H.*

Trouve	C 51,9	H 9,26
--------	--------	--------

(b) *Dosage de N.*

N 28,7

Valeurs calculées pour.....	C O/O	H O/O	N O/O
Bis-pyrazolone de l'éther diméthylol-méthylène-bis-acétylacétique..	40,2	5,9	20,8
Dihydrazone de l'éther diméthylol méthylène-bis-acétylacétique.....	50,8	6,2	15,8
Bis-pyrazolone de l'éther méthylène-bis-acétylacétique.....	51,91	5,70	26,9

Avec l'hydrate d'hydrazine, on obtient donc la bis-pyrazolone de l'éther méthylène-bis-acétylacétique. En faisant un mélange de cette bis-pyrazolone avec celle de l'éther méthylène-bis-acétylacétique, on n'observe en effet qu'un très faible abaissement du point de fusion par rapport à la bis-pyrazolone pure. Nous admettons donc que, sous l'action de l'hydrate d'hydrazine, l'éther γ perd deux molécules de formaldéhyde; il se forme de l'éther méthylène-bis-acétylacétique qui réagit sur l'hydrazine.

 β) Action de l'ammoniac.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether γ	10 g.
Alcool.....	10 cm ³

On fait barboter de l'ammoniac sec dans la solution alcoolique de l'éther γ pendant une heure environ en refroidissant avec de l'eau glacée. On concentre la solution alcoolique et il se forme un précipité jaune clair qu'on essore et recristallise dans un mélange alcool-éther. Le produit ainsi obtenu fond à 174° et son mélange avec le dérivé dihydropyridique de l'éther méthylène-bis-acétylacétique fond à cette même température : nous sommes donc en présence du dérivé dihydropyridique de cet éther.

L'éther γ en solution alcoolique et sous l'action de l'ammoniac perd donc du formaldéhyde et l'éther méthylène-bis-acétylacétique qui se forme réagit sur l'ammoniac pour donner le dérivé dihydropyridique.

 γ) Action de la phénylhydrazine.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether γ	2 g.
phénylhydrazine	2 g.
Alcool	5 cm ³

La solution alcoolique abandonnée à elle-même ou diluée par addition d'eau ne laisse déposer aucun produit défini. Il reste finalement un résidu résineux.

b) Fonction alcool. α) Action du chlorure d'acétyle.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether γ (1 mol.)	50 g.
Chlorure d'acétyl (2 mol.)	50 g.

On fait réagir le chlorure d'acétyl sur l'éther, d'après le mode opératoire habituel (voir acétylation de l'éther diméthylolacétyl-acétique page 31). Finalement on obtient une huile résineuse indistillable et incristallisable.

Nous avons effectué sur ce même éther une acétylation en milieu pyridique d'après le mode opératoire de Schotten-Baumann modifié par Kinhorn.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether γ	20 g.
Chlorure d'acétyl	20 g.
Pyridine	200 g.

On dissout l'éther γ dans la pyridine et ajoute le chlorure d'acétyl par gouttes. A chaque goutte, il se produit une vive réaction et le mélange prend une coloration rouge. On verse ensuite dans l'eau glacée, et il se précipite immédiatement un produit solide qui fond, après recristallisation dans l'alcool à 79°, et son mélange avec le dérivé acétylé de l'éther α , fond aussi à 79°. On est donc en présence de ce même dérivé acétylé.

Il faut admettre qu'en milieu pyridique, l'éther γ perd une molécule de formaldéhyde et forme, par la suite, le dérivé acétylé de l'éther α . Nous verrons dans les conclusions générales de ce chapitre que cette action du chlorure d'acétyl laisse le champ complètement ouvert au point de vue des hypothèses qu'on peut formuler quant à la constitution de l'éther γ .

β) Action de l'isocyanate de phényle.

Un mélange d'isocyanate de phényle et d'éther γ abandonné à lui-même conduit à une huile résineuse dont nous n'avons pu établir la constitution, mais nous n'avons jamais obtenu de diphénylurée.

c) Fonction éther-sel.

Toutes les tentatives d'obtention de l'acide correspondant A l'éther aussi bien par hydrolyse acide que par hydrolyse basique sont restées infructueuses. Nous n'avons pu jusqu'à présent isoler aucun produit défini et nous devons noter au surplus que les produits ultimes de ces hydrolyses sont des huiles insolubles dans l'eau et ne présentant aucun caractère acide.

De cette étude chimique on peut déduire les conclusions suivantes :

L'éther γ comme l'éther α engendre, par action de la phénylhydrazine et de l'ammoniac respectivement la bispyrazoline et le dérivé dihydropyridique de l'éther méthylène-bis-acétylacétique.

D'autre part, l'action du chlorure d'acétyl sur l'éther α donne naissance au dérivé acétylé de l'éther γ . La structure de ces deux éthers est donc sans doute analogue. Un premier examen spec-

troscopique dans l'U. V. a démontré l'absence de fonction cétone libre dans l'éther γ .

Les seules formules de constitution qui, pour ces raisons, peuvent entrer en ligne de compte sont les formules IV et VII. Elles permettent, en effet, de concevoir la formation d'un acétate correspondant non pas à l'éther α , mais à l'un de ses produits de déshydratation.

De ces deux formules, la formule IV s'accorderait avec toutes les considérations expérimentales, la formule VII, par contre, concorderait mieux avec l'examen spectroscopique dans l'U. V.

CONCLUSIONS.

I. — Nous avons montré, au cours des recherches exposées dans nos deux mémoires, que le formaldéhyde est susceptible de se combiner à l'éther acétylacétique en donnant naissance à un produit de fixation direct, sans élimination d'eau.

Le cétol ainsi obtenu, l'éther α,α -diméthylol-acétylacétique, dont nous avons fixé les conditions exactes de préparation, n'avait jamais été isolé, jusqu'à présent, dans les innombrables recherches auxquelles a donné lieu l'étude de la condensation de l'aldéhyde formique avec l'éther acétylacétique.

II. — Nous avons établi, d'une façon certaine, la constitution de l'éther α,α -diméthylol-acétylacétique tant par nos déterminations analytiques que par la transformation de cet éther, d'une part, en dérivé diacétylé, ce qui démontre l'existence de deux fonctions alcool, d'autre part, en cétimine, ce qui met en évidence l'existence d'une fonction cétone.

III. — L'éther α,α -diméthylol-acétylacétique, stable à la température ordinaire, se transforme sous l'action de la chaleur. Cette transformation ne résulte pas de la scission attendue d'une ou deux molécules d'aldéhyde formique avec formation de l'éther α -monométhylol-acétylacétique et respectivement de l'éther acétylacétique : elle donne naissance à des produits de condensation de la série méthylène-bis-acétylacétique à poids moléculaire élevé dont nous n'avons pu, faute de temps, étudier le mécanisme exact de formation.

IV. — Les essais d'hydrolyse auxquels nous avons soumis l'éther α,α -diméthylol-acétylacétique ne nous ont pas permis d'obtenir l'acide correspondant, évidemment instable, ni de caractériser la formation des produits de décomposition de cet acide, en particulier le diméthylol-acétone. Ces essais seront cependant repris.

V. — Si nous avons pu préparer, avec de bons rendements, l'éther α,α -diméthylol-acétylacétique, nous n'avons pu parvenir, au contraire, à obtenir l'éther α -monométhylol-acétylacétique. Dans toutes les réactions où cet éther aurait pu se former : condensation directe équimoléculaire de l'aldéhyde formique avec l'éther acétylacétique ou dissociation partielle de l'éther α,α -diméthylol-acétylacétique, nous n'avons jamais pu isoler, jusqu'à présent, de produit bien défini. Nous sommes cependant conduits à admettre que l'éther monométhylol-acétylacétique, instable dans les conditions

expérimentales où nous nous sommes placé, se forme réellement, mais se déshydrate avec formation d'éther α -méthylène-mono-acétylacétique et de ses produits de polymérisation.

VI. — A l'éther méthylène-bis-acétylacétique, produit de condensation, connu de longue date, de l'aldéhyde formique avec l'éther acétylacétique, correspondent des dérivés mono- et diméthylolés. Nous avons établi leurs modes indirect ou direct de formation et nous avons ainsi isolé, suivant les conditions expérimentales :

1° Deux formes isomériques, l'une solide (α), l'autre liquide (β), l'un éther correspondant à la fixation d'une molécule de formaldéhyde sur l'éther méthylène-bis-acétylacétique qui s'obtiennent, toutes deux, par condensation de l'éther α,α -diméthylol-acétylacétique avec l'éther acétylacétique.

2° Un éther (γ) résultant de la condensation directe de deux molécules de formaldéhyde avec l'éther méthylène-bis-acétylacétique. Ces trois éthers se forment aussi dans des conditions expérimentales précises et d'ailleurs différentes, par action directe de l'aldéhyde formique sur l'éther acétylacétique.

Nous avons cherché, sans y parvenir jusqu'à présent d'une façon certaine, à établir la structure moléculaire, certainement cyclique, de ces trois éthers.

(Institut de Chimie de Strasbourg.
Laboratoire de Chimie organique.)

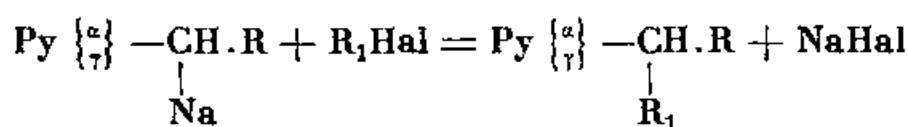
N° 51. — Tautomérie des homologues de la pyridine.

III. Nouvelles synthèses dans la série de la pyridine

par A. E. TCHITCHIBABINE.

(27.9.1937.)

Dans la communication II (1), j'ai décrit une méthode d'introduction des radicaux dans les chaînes latérales d'homologues de la pyridine et de la quinoléine contenant les groupements CH_2 et CH aux positions α et γ . Cette réaction peut être exprimée par la formule générale suivante :



1° R représente un radical hydrocarboné quelconque et Py, le noyau de la pyridine substitué en position α ou γ . Le radical R' représentait un radical hydrocarboné primaire ou secondaire de la série aliphatique, arylaliphatique ou alicyclique.

Une recherche ultérieure a montré que cette réaction possède une très grande généralité ; notamment, que l'on peut introduire non seulement presque tous les radicaux hydrocarbonés comme le radical R' , mais aussi les radicaux contenant de l'oxygène, de

[1] Communication II v. *Bull.* (5), 1936, 3, 1607.

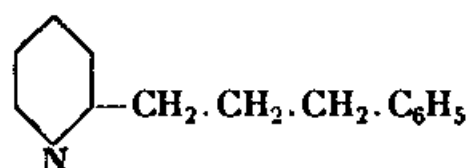
l'azote, du chlore et d'autres éléments (v. la communication suivante).

Comme résultats nouveaux avec les radicaux hydrocarbonés on peut signaler les faits suivants :

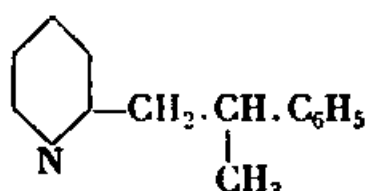
1. Il est intéressant que l'on puisse introduire facilement le radical cétyle $C_{16}H_{33}$ dans l' α - et dans la γ -picoline et ainsi obtenir avec d'excellents rendements les bases pyridiques à poids moléculaire élevé. Ainsi, nous avons obtenu à partir de l' α -picoline la base $C_{17}H_{35}-C_5H_4N$, tandis que la γ -picoline donne naissance non seulement à la γ -heptadécylpyridine, mais aussi au produit d'introduction de deux cétyles, c'est-à-dire à la base $C_{38}H_{71}N$ de la structure $\gamma-(C_{16}H_{33})_2CH-C_5H_4N$.

Ces bases nouvelles possèdent quelques propriétés singulières. Leur odeur n'est pas forte ; elles ont l'air de matières grasses ; leurs sels avec les acides minéraux tels que l'acide chlorhydrique, nitrique, sulfurique, etc. sont peu solubles dans l'eau froide ; donnent facilement des précipités colloïdaux semblables aux savons, s'hydrolysant fortement avec de l'eau. C'est pourquoi nous nous proposons l'étude plus détaillée de ces bases et de leurs sels.

2. A mon regret, je dois signaler que, par une erreur factieuse dans l'essai avec le chlorure de phényléthyle décrit dans la communication précédente p. 1614, au lieu de chlorure de phényléthyle primaire $C_6H_5CH_2CH_2Cl$ on avait pris du chlorure de phényléthyle secondaire $C_6H_5CHClCH_3$. En conséquence, la base décrite comme la (α,γ -phényl)-propylpyridine, en réalité a la structure de α,β -phénylpropylpyridine :



nylpropyl)-pyridine :



Dans le cas de chlorure de phényléthyle primaire, avec lequel nous avons fait maintenant un essai, il était possible de constater la formation et séparer à l'état pur, à part la α , (γ -phényl-propyl)-pyridine, le produit bisubstitué de structure $(C_6H_5CH_2CH_2)_2CHC_5H_4N$.

3. Pour les radicaux de la série isocyclique, il faut noter que nos essais avec le chlorure de cyclohexyle et l' α -picoline n'ont pas donné de rendements beaucoup plus élevés qu'avec le bromure de cyclohexyle. A température ordinaire ce chlorure ne réagit presque pas et à température plus élevée, la réaction principale consiste en la scission de l'acide chlorhydrique avec formation de cyclohexène. Au contraire, avec la γ -picoline la réaction avec le chlorure de cyclohexyle marche normalement, sans chauffage, et comme produit principal il se forme la γ -hexahydrobenzylpyridine.

Le chlorure de cyclopentyle, à température ordinaire, ne réagit pas non plus avec l' α -picoline, mais à température plus élevée la réaction marche très bien, sans scission de l'acide chlorhydrique, et la γ -cyclopentylométhylpyridine se forme avec de très bons rendements.

Avec la γ -picoline le chlorure de cyclopentyle réagit sans chauffage et donne un mélange de produits mono- et bisubstitués qui n'ont pas encore été séparés à l'état pur.

Nous nous proposons d'étudier la réaction avec les halogénures d'autres cycloalcoyles.

4. On peut mentionner encore qu'avec un excès de bromure d'éthyle le γ -picoline donne facilement le produit bisubstitué, *i.e?*. la diéthyl-picoline de formule $\gamma-(C_2H_5)_2CHC_5H_4N$.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

α -Picoline et chlorure de cétyle.

On a employé pour la réaction 20 g. d' α -picoline, 10 g. d'amidure de sodium et 20,2 g. de chlorure de cétyle, Eb₃ : 150°.

Quand on verse le chlorure de cétyle, le mélange s'échauffe graduellement, et en quelques instants le dégagement d'ammoniac devient assez fort. Après repos de deux jours le mélange était décomposé avec de l'eau en ajoutant de l'éther.

Dans ce cas il était impossible de séparer les bases des produits neutres par traitement avec l'acide chlorhydrique, par suite de la formation d'émulsions du chlorhydrate qu'il n'était pas possible de filtrer. C'est pourquoi le mélange était distillé directement sous pression de 1,5 mm. Il a été obtenu : 1° Jusqu'à 180°, 2 g. ; 2° 180°-195°, 5, 2 g. (cristallise en partie dans la glace); 3° 195°, 5-196°, 5, 17 g. (cristallise en partie à la température ordinaire); 4° un très petit résidu dans le ballon.

La fraction 1 renferme le cétène. La fraction 2 par l'acide picrique en solution alcoolique permet de séparer 1,4 g. de picrate. Par traitement avec de l'alcool bouillant on a séparé un peu d'un picrate presque insoluble qui se décompose au-dessus de 210°. Par refroidissement du filtrat il se précipite 1,1 g. de paillettes brillantes du picrate de l'heptadécylpyridine (v. ci-dessous). F. 87°.

La fraction 3 donna avec l'acide picrique 26,7 g. de picrate F. 87°. La solution-mère était évaporée à sec. Par distillation de résidu il a été obtenu encore 1 g. du cétène.

Le picrate F. 87° est très soluble dans l'alcool chaud, peu soluble dans l'alcool froid.



Calc. N 12,55

tr. 12,79

La base séparée du picrate se solidifie après refroidissement. F. 23,5° et Eb_{2,5} : 206°. Son odeur est faible et peu semblable à l'odeur des homologues à P. Eb. peu élevé.



Calc. C 83,28

H 12,30

N 4,42

Tr. 83,07

12,51

4,44

Les sels de la base avec les acides chlorhydrique, nitrique, sulfurique sont très peu solubles dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau chaude, et après refroidissement ils se précipitent en masse gélatineuse opaque.

γ-Picoline et chlorure de cétyle.

On a employé dans la réaction 15 g. de γ-picoline, 8 g. d'amidure de sodium et 20 g. de chlorure de cétyle. La réaction marche assez énergiquement.

Le produit a été traité par de l'eau et par une grande quantité d'éther. il reste non dissous 1,8 g. d'une poudre qui donne avec l'acide picrique un picrate à P. F. élevé.

De la solution étherée, outre 5,2 g. de γ-picoline, il a été obtenu par distillation sous pression de 2,5 mm. : 1° 195-207°, 0,5 g. ; 2° 207-210, 12,3 g. de produit qui a été solidifié lentement : 3° au-dessus de 210°, principalement à 300-310°, 7,3 g. d'un corps solide.

La fraction 2 pressée sur une assiette poreuse se présente comme une poudre cristalline incolore F. 33°, possédant une faible odeur rappelant l'odeur d'homologues inférieurs.

$C_{21}H_{27}N$	Calc.	C 83,28	H 12,30	N 4,42
	Tr.	83,15	12,17	4,62

Les sels de γ-heptadécylpyridine avec les acides minéraux ont des propriétés semblables aux propriétés de sels de l'isomère. Avec l'acide picrique en solution alcoolique ou acétonique on précipite un picrate très peu soluble dans les solvants, en aiguilles très fines. Dans un capillaire il fond environ à 115° en un liquide trouble qui devient limpide à environ 185-190°.

$C_{27}H_{43}O_2N_4$	Calc.	N 12,35	Tr. 12,76
----------------------	-------	---------	-----------

La fraction 3 après recristallisation dans alcool et dans ligroïne se présentait comme des cristaux blancs, F. 68°.

$C_{28}H_{31}N$	Calc.	C 84,20	H 13,12	N 2,59
	Tr.	84,18	13,20	2,71

La dicétylpicoline est très soluble dans l'alcool ébaud, assez soluble dans la ligroïne chaude, peu soluble dans ces solvants froids. Ses sels avec les acides minéraux se précipitent en masses colloïdales. Le picrate se précipite dans les solutions alcooliques également à l'état colloïdal. Pendant un repos assez long il se transforme en une poudre cristalline F. 68-70° donnant un liquide trouble qui se décompose à plus hautes températures et devient limpide environ à 185-190°. Le chloroplatinate se précipite dans les solutions alcooliques en une fine poudre cristalline.

α-Picoline et chlorure de phényléthyle primaire.

On a employé dans la réaction 25 g. de picoline, 16 g. d'amidure de sodium et 20,5 g. de chlorure de phényléthyle. La réaction se

produit avec échauffement et dégagement d'ammoniac. La partie inférieure du ballon de réaction a été plongée dans l'eau, et le mélange était laissé en repos trois jours. Ensuite après chauffage au B.-M. pendant une demi-heure, le produit a été décomposé par de l'eau sans éther et traité par l'acide chlorhydrique dilué.

Les produits neutres ont donné par distillation 1,4 g. de styrol et 1,7 g. de chlorure de phényléthyle non changé.

Des produits basiques ont été obtenus, outre la picoline (19,8 g.), par distillation sous pression de 15 mm. on a les fractions suivantes : 1° 220-225, 8,2 g.; 2° résidu épais dans le ballon 6 g.

Le picrate de la fraction 1 se précipite dans les solutions alcooliques comme une huile devenant cristalline après refroidissement. Recristallisé dans l'alcool chaud, il se présente en paillettes brillantes F. 108°,5.



Calc. N 13,14 Tr. 13,25

La base obtenue à partir du picrate se présente comme une huile d'une odeur agréable. Eb_{2,1} : 140°. Son poids sp. est $d_{20}^{20} = 1,0162$. Ces propriétés sont assez proches à celles indiquées par Walter et Mc Elvain (2), qui donnent Eb. : 132-135° et $d_{20}^{20} = 1,0711$.

A partir du résidu de distillation, l'acide picrique a précipité dans la solution alcoolique une huile épaisse qui a cristallisé durant un repos prolongé. Le produit a été essoré et pulvérisé (10 g.). Traité par un peu d'alcool, il a été essoré après deux jours de repos (8,8 g.). Le picrate est très soluble dans l'acétate d'éthyle et dans l'alcool chaud, peu soluble dans l'alcool froid. Il se sépare des solutions alcooliques concentrées comme une huile, des solutions plus diluées, qui ne se troublent pas après refroidissement, il se précipite en cristaux brillants, F. 102° après deux cristallisations. Des solutions concentrées dans l'acétate d'éthyle, diluées par alcool, il se sépare lentement de gros cristaux brillants ayant le même P. F.



Calc. N 10,58 Tr. 10,72

La base séparée du picrate se présente comme une huile épaisse à Eb_{2,5} : 212°.



Calc. C 87,71 H 7,64 N 4,65
Tr. 87,62 7,85 4,83

γ-Picoline et deux molécules de bromure d'éthyle.

Au mélange de 12,5 g. de γ-picoline, et 12 g. d'amidure de sodium on a ajouté 18,5 g. de bromure d'éthyle en refroidissant le mélange. Après repos pendant quelques heures on a ajouté encore 18,5 g. de bromure d'éthyle et laissé reposer deux jours.

Après le traitement ordinaire la distillation des produits basiques a donné les fractions suivantes : 1° 185-195°, 1,4 g.; 2° 195-205°.

(2) WALTER et MC ELVAIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, 55, 4625.

9 g. ; 3° 205-220°, 2,6 g. ; 4° résida, 2 g. formé d'une résine épaisse.

La fraction 1 donna un picrate qui après recristallisation dans l'acétate d'éthyle se présenta comme le picrate pur de γ -propylpyridine (v. la communication II).

La fraction 2 a été précipitée par la quantité théorique d'acide picrique en deux portions. La première précipitation a donné un mélange du picrate de γ -propylpyridine avec un picrate nouveau ; la seconde précipitation donna le picrate nouveau F. 99-100°. Recristallisé dans l'acétate d'éthyle il se présente comme des paillettes ou des aiguilles plates F. 105°.

$C_{16}H_{18}O, N_2$ Calc. N 14,81 Tr. 14,95

La base séparée du picrate est un liquide incolore Eb. : 200-202°, très peu soluble dans l'eau, miscible avec l'alcool et l'éther, ayant une odeur agréable très forte assez proche à l'odeur de γ -propylpyridine, $D_4^{20} = 0,9130$, $d_4^{20} = 0,9367$.

$C_{10}H_{13}N$ Calc. C 80,54 H 10,07 N 9,41
Tr. 80,28 10,31 9,53

α -Picoline et chlorure de cyclohexyle.

30 g. de picoline, 27 g. d'amidure de sodium et 25 g. de chlorure de cyclohexyle ont été chauffés trois jours au B.-M. bouillant. Le produit a été décomposé par l'eau glacée sans éther et traité par l'acide chlorhydrique dilué.

Le produit neutre séché par le chlorure de calcium anhydre se présenta comme le cyclohexène Eb. : 73-83° (11,9 g.).

Les produits basiques ont donné, outre de la picoline inchangée, 7,65 g. d'une fraction Eb₂₂ : 135-137°. Dans le ballon il reste seulement un produit goudronneux.

La α -hexahydrobenzylpyridine, séparée du picrate recristallisé (v. communication II), Eb₂₂ : 135° a comme poids sp. $d_4^{20} = 0,9445$ et $D_4^{20} = 0,9535$.

Le chloroplatinate d' α -hexahydrobenzylpyridine est peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau chaude. Il se précipite de l'eau chaude, en petits grains orangés brillants qui se décomposent lentement à 183-185°.

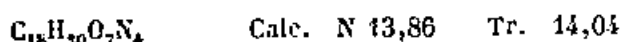
γ -Picoline et chlorure de cyclohexyle.

On a employé dans la réaction 11 g. de picoline, 7 g. d'amidure de sodium et 7 g. de chlorure de cyclohexyle. Pendant l'addition du chlorure de cyclohexyle le produit s'échauffe, et il fallait modérer la réaction en plongeant le ballon de temps en temps dans l'eau. Après une heure le produit a été décomposé de la manière ordinaire.

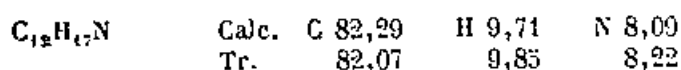
Les produits neutres ne contenaient qu'un peu du cyclohexène et des résines.

Le produit basique, outre la picoline, a donné une fraction Eb. : 260-270°. Le picrate obtenu de cette fraction est peu soluble

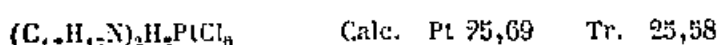
dans l'alcool. Dans l'acétone chaude il cristallise en aiguilles ou prismes F. 172°.



Le base de ce picrate est un liquide incolore peu soluble dans l'eau, miscible avec l'alcool et l'éther, Eb. : 266° et possède une odeur forte semblable à l'odeur de γ -amylpyridine.



Le chloroplatinate est une poudre cristalline très peu soluble dans l'eau. F. 243° (décomp.).

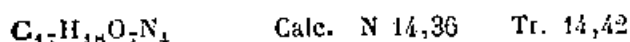


α -Picoline et chlorure de cyclopentyle.

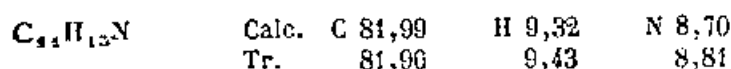
On a employé dans la réaction 19 g. de picoline, 10 g. d'amidure de sodium et 13 g. de cyclopentyle.

Pendant une semaine à température ordinaire, la réaction ne produisait presque pas. Ensuite, le mélange a été chauffé huit heures au B.-M. sous un réfrigérant à reflux. Le dégagement ammoniac n'était que faible. A 115° il devient ensuite plus fort. On a chauffé à 115-120° encore huit heures et ensuite décomposé. Dans le produit neutre il n'y avait que 1,3 g. de chlorure de cyclopentyle pur (Eb. : 113°). Le cyclopentène semble ne pas se former du tout.

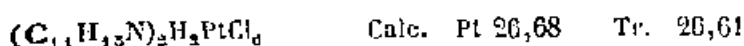
A partir des produits basiques on a obtenu, outre la picoline, 95 g. d'une fraction Eb₁₆ : 117,5° qui a donné le picrate qui cristallise dans l'alcool en aiguilles plates ou en lamelles à F. 134-135°.



La base séparée du picrate est un liquide incolore peu soluble dans l'eau, miscible avec l'alcool et l'éther, ayant une odeur éblouissante extrêmement intense, Eb. : 231°.



Le chloroplatinate cristallise dans l'eau chaude en paillettes brillantes, F. 184° avec décomposition.



N° 52. — Tautomérie des homologues de la pyridine. IV. Nouvelles synthèses dans la série de la pyridine. Introduction des radicaux contenant d'autres éléments que le carbone et l'hydrogène ; par A. E. TCHITCHIBABINE.

(27.12.1937.)

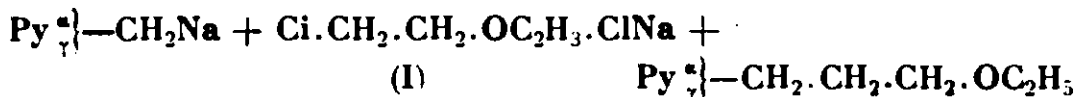
Les réactions d'introduction des radicaux oxygénés et azotés sont décrites. Les réactions avec le chlorure de diéthylaminoéthyle $(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ et le plus souvent avec l'éther éthylique- β -chloré $(C_2H_5O) \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ s'effectuent particulièrement bien. Les produits obtenus permettent quelques synthèses intéressantes.

Dans les deux dernières communications j'ai décrit les synthèses des homologues supérieurs de la pyridine effectuées par introduction à l'aide de l'amidure de sodium de radicaux hydrocarbonés dans les chaînes latérales des homologues inférieurs contenant les groupements CH_3 ou CH_2 en position α et γ .

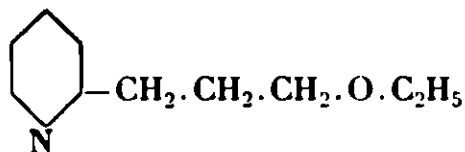
Comme je l'ai déjà mentionné (1), nos recherches ont montré que la réaction est beaucoup plus générale du fait qu'il est possible d'introduire aussi, outre les radicaux hydrocarbonés des radicaux contenant de l'azote, de l'oxygène, des halogènes, etc. et ainsi d'obtenir beaucoup de dérivés de la pyridine avec les groupes fonctionnels dans les chaînes latérales.

Parmi les résultats que nous avons obtenus, les suivants sont à noter :

1° Parmi les radicaux oxygénés ceux correspondant aux éthers-sels halogénés en position β réagissent souvent très bien. Je décrirai ici les synthèses avec l'éther éthylique- β -chloré et les bases : α -picoline, γ -picoline et β -collidine (γ -méthyl- β -éthyl-pyridine). Il s'est trouvé que la réaction (I) :



s'effectue avec l' α -picoline, principalement avec scission de l'acide chlorhydrique. Néanmoins, il se forme aussi le produit résultant de l'introduction du radical éthoxyéthyle de constitution :

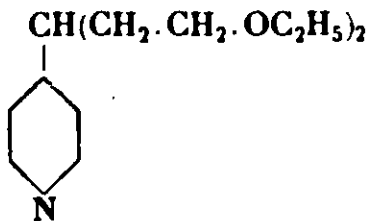
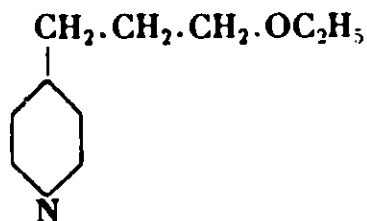


(éther éthylique de l'alcool α -pyridylpropylique).

Au contraire, avec les deux bases contenant le méthyl en position γ , l'introduction du radical éthoxyéthyle s'effectue facilement

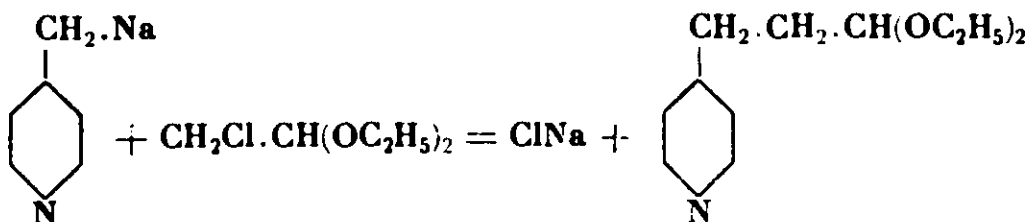
(1) Voir la communication III.

en donnant non seulement le produit monosubstitué mais aussi le produit disubstitué, à savoir, avec la γ -picoline (1):



(Ether diéthylique du glycol 3-(γ -pyridyle)-pentaméthylénique).

2° La réaction de la γ -picoline, avec l'acétal de l'aldéhyde chloro-acétique a donné l'acétal de l'aldéhyde γ -pyridylpropionique, conformément à l'équation :



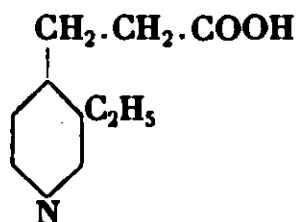
3° Parmi les radicaux contenant l'azote, d'excellents résultats ont été donnés par la réaction avec le chlorure de diéthylaminoéthyle ($\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$. Je décrirai ici les réactions avec l' α -picoline et avec la lepidine. Les produits normaux monosubstitués se forment avec de très bons rendements :

4° Les essais avec les halogénures des radicaux hydrocarbonés polyvalents étaient effectués dans l'espoir d'obtenir des produits contenant plusieurs noyaux pyridine. Ces essais qui ont donné, dans cette direction, des résultats positifs seront décrits plus tard. Actuellement je veux seulement mentionner que, fait étrange, le chlorure de méthylène et le chlorure d'éthylène ne réagissent pas avec les mélanges de l' α -picoline et de l'amidure de sodium.

Je décrirai ici seulement la réaction du tétrachloroéthylène avec l' α -picoline et l'amidure de sodium. En modérant cette réaction énergique, on peut obtenir le produit de remplacement d'un seul atome de chlore $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CH}_2-\text{CCl}=\text{CHCl}$ qui se polymérise très facilement :

5° Les possibilités d'introduction des radicaux différents ne sont pas épuisées par les faits décrits, ici même, comme nous l'ont montré quelques essais qui ne sont pas tout à fait finis, mais qui ont prouvé déjà qu'ainsi encore plusieurs types de dérivés pyridiques peuvent être préparés par synthèse. Ces essais feront l'objet de la communication suivante.

Je me permets de signaler encore que quelques dérivés de la β -collidine deviennent accessibles par les réactions ci-décrites, par exemple, l'éther éthylique de l'alcool collidylpropylique, peut donner, par oxydation, l'acide collidylpropionique :



et, en conséquence, peuvent être utilisés, comme matières premières, pour la synthèse de l'hydroquinine (2). C'est pourquoi je me propose d'étudier les transformations correspondantes.

Enfin, il est possible que quelques dérivés diéthylaminoalcoylés de cette série, puissent avoir des propriétés pharmacodynamiques proches de celles de la quinine. Les synthèses correspondantes sont en cours.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

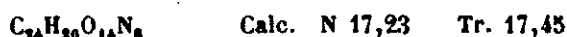
α-Picoline et chlorure de diéthylaminoéthyle.

Il a été introduit dans la réaction 30 g. d'α-picoline, 28 g. d'amidure de sodium et 22 g. de chlorure de diéthylaminoéthyle bouillant à 148°.

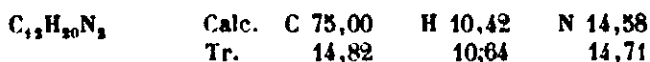
Après addition du chlorure de diéthylaminoéthyle le mélange s'échauffe un peu et on observe un faible dégagement d'ammoniac. On a laissé reposer 2 jours et ensuite on a chauffé une demi-heure presque à la température d'ébullition. Pendant la décomposition avec l'eau il ne se forme pas de résines. Après le traitement ordinaire on a obtenu par distillation : 15,5 g. d'α-picoline et sous pression de 28 mm. : (1). 145-150° (presque tout à 148°) — 18,4 g. (2). Il reste un résidu assez épais dans le ballon — 4,5 g.

La fraction I a été purifiée par le picrate seulement après un an. Pendant ce temps elle avait subi un changement partiel : au fond du ballon il y avait quelques gouttes d'un liquide épais non-miscible avec le reste de produit qui n'a pas changé de point d'ébullition.

Après l'addition d'une molécule d'acide picrique dans la solution alcoolique rien ne s'est précipité. La seconde molécule d'acide picrique a précipité un picrate très peu soluble, en petits prismes plats brillants. Dans acétate d'éthyle il est peu soluble à froid et cristallise des solutions chaudes en petits grains brillants. En le faisant cristalliser dans l'acétone chaude, on peut l'obtenir en gros prismes parfaits. Le picrate pur fond à 151°.



La base séparée du picrate se présente comme un liquide incolore, non miscible à l'eau ayant une faible odeur basique Eb₂₄ : 142°.



(2) Voir RABB et COLLABORATEURS, *Ber.*, 1931, 64, 2487.

P. sp. $d_4^{20} = 0,9212$, $d_4^{25} = 0,9381$.

Chloroplatinate cristallise dans l'eau chaude en paillettes brillantes oranges à F. 206-208° (décomp.).

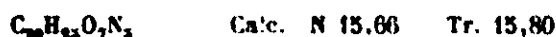


Lépidine et chlorure de diéthylaminoéthyle.

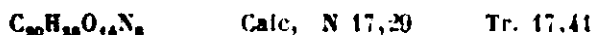
Il a été introduit dans la réaction 12 g. de lépidine, 9 g. d'amidure de sodium et 10 g. de chlorure de diéthylaminoéthyle. La réaction avec le chlorure ne s'effectuait pas violemment. Tout de même, pour la modérer, un peu d'éther était ajouté.

La décomposition du produit avec l'eau ne donna pas de résines insolubles dans l'éther. Le résidu après distillation de l'éther (20 g.) a été distillé sous pression de 20 mm. Il a été obtenu : 3 g. de lépidine ; 10,7 g. de liquide un peu épais, Eb₃ : 225-230° avec une légère décomposition. Dans le ballon sont restées les bases épaisses bouillant à haute température. Sous pression de 3,5 mm. la fraction principale a passé à 180-182°.

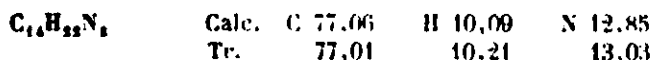
La solution alcoolique de cette fraction traitée par une molécule d'acide picrique a précipité une huile que le frottement avec une baguette a fait cristalliser. Les cristaux sont peu solubles dans l'alcool froid bien solubles dans l'alcool chaud, très solubles dans l'acétone chaude, beaucoup moins à froid. Dans l'acétone le picrate cristallise en prismes ne contenant pas du solvant ou grosses graines contenant l'acétone. Chauffés lentement dans un capillaire ces grains perdent l'acétone et fondent à 138°. Les prismes et les cristaux obtenus dans l'alcool fondent à la même température.



Avec deux molécules d'acide picrique il se forme le picrate qui est très peu soluble, même à l'ébullition, dans l'eau, l'alcool, l'acétate d'éthyle et l'acétate d'amyle, un peu soluble dans l'acétone chaude. De ce dernier solvant il cristallise en cristaux brillant F. 192° (avec décomposition).



La base séparée de picrates se présente comme une huile peu soluble dans l'eau, miscible avec l'alcool et l'éther, ayant une faible odeur basique Eb_{3,5} : 182°.



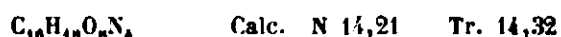
α-Picoline et éther β-chloroéthylique.

Il a été introduit dans la réaction 15 g. de α-picoline, 22 g. d'amidure de sodium et 11,5 g. d'éther chloroéthylique. Le mélange de picoline avec l'amidure de sodium a été chauffé presque à ébullition. On observe le dégagement d'ammoniac, et le liquide devient un peu épais. Quand on a ajouté un peu d'éther chloroéthylique au

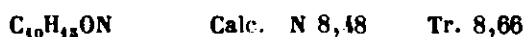
liquide encore chaud, une énergique réaction commence avec dégagement d'ammoniac. En peu de temps la réaction cesse. On chauffe alors de nouveau, on ajoute encore un peu d'éther chloroéthylique, etc. Quand on a ajouté tout l'éther, on a laissé reposer un jour et ensuite on a chauffé presque à ébullition jusqu'à ce que le dégagement d'ammoniac ait cessé.

Après le traitement habituel, avec séparation des bases par acide chlorhydrique, on a obtenu une petite quantité de l'éther chloroéthylique, et des produits basiques, outre la picoline récupérée, 2 g. de fraction bouillant à 227-230°.

Quand à cette fraction ont été ajoutés 2.8 g. d'acide picrique en solution alcoolique il a un précipité d'abord un peu de résine et après filtration le picrate s'est précipité en petits cristaux brillants F. 80-81°.



La base séparée du picrate est une huile incolore avec odeur particulière des fleurs, elle est presque insoluble dans l'eau, miscible avec l'alcool et l'éther, Eb. : 230°.



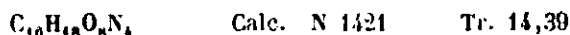
γ-Picoline et éther β-chloroéthylique.

11 g. de picoline, 7 g. d'amidure de sodium et 10 g. d'éther chloroéthylique.

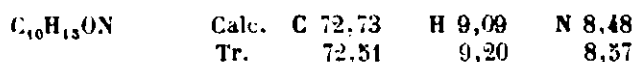
La réaction avec l'éther chloroéthylique est assez énergique. Après cessation du dégagement d'ammoniac, le traitement avec de l'eau ne donna qu'une quantité insignifiante de résine. La distillation des produits basiques a donné, outre 4,1 g. de picoline récupérée, sous pression de 17 mm. :

1° 130-140° — 4,9 g. ; 2° 170-180° — 4,0 g. ; 3° résidu épais dans le ballon — 1 g.

La fraction 1 a été précipitée en solution alcoolique par 6,8 g. d'acide picrique. L'huile qui a été précipitée de la solution chaude, a été cristallisée entièrement après refroidissement. Recristallisé dans l'alcool un peu chaud, le picrate a été obtenu en longues aiguilles plates F. 61-62°.



La base séparée du picrate, est une huile presque insoluble dans l'eau, miscible avec l'alcool et l'éther, ayant une odeur rappelant les γ-homologues supérieures de la pyridine Eb. : 242°.



La fraction 2 n'a donné aucun précipité avec la quantité théorique d'acide picrique. Après évaporation le picrate a été obtenu cristallisé, extrêmement soluble dans l'alcool, l'acétate d'éthyle et l'acétone. Pressé sur une assiette poreuse, il contient la quantité

d'azote correspondant au picrate du produit d'introduction de deux résidus de l'éther chloroéthylique.



Calc. N 12,02

Tr. 12,30

β-Collidine et éther β-chloroéthylique.

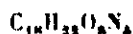
13 g. de collidine, 10 g. d'amidure de sodium et 10. g. d'éther chloroéthylique.

La collidine traitée avec l'amidure de sodium s'échauffe et se colore en brun. Il se dégage de l'ammoniac, et en quelque temps le mélange devient épais. La réaction avec l'éther chloroéthylique s'effectue énergiquement avec un dégagement d'ammoniac. Le mélange a été laissé à reposer pendant deux heures. Pendant la décomposition avec l'eau il s'est formé un peu de résine (1-2 g.) insoluble dans l'éther. Le résidu après distillation de l'éther a été distillé sous pression de 20 mm. Il a été obtenu :

1° 97° (β-collidine) — 3,8 g. ; 2° 160-170° — 7,4 g. ; 3° résidu épais dans le ballon — 4 g.

La fraction 2 traitée avec 8,9 g. d'acide picrique dans une solution alcoolique a précipité 11,1 g. de picrate cristallin. La solution mère pendant le repos a laissé séparer encore 2 g. de picrate d'aspect différent. Tous les deux ont été traités séparément par du benzène qui les dissout facilement, en laissant un peu de picrate de β-collidine insoluble dans le benzène. Le benzène a été chassé des solutions, et les résidus ont été recristallisés dans l'alcool.

Le premier picrate se présente en paillettes brillantes F. 75°.



Calc. N 13,27

Tr. 13,43

La base séparée du picrate est une huile incolore avec une faible odeur presque insoluble dans l'eau, miscible avec l'alcool et l'éther. Eb. : 265° (non corr.).



Calc. C 74,71

H 9,82

N 7,25

Tr. 74,59

9,95

7,48

Le second picrate après recristallisation dans l'alcool se présente comme aiguilles. F. 92°. Ce picrate (probablement le picrate du produit bisubstitué) et le résidu 3 n'ont pas été examinés jusqu'à présent.

γ-Picoline et acétal éthylique d'aldéhyde chloroacétique.

10,3 g. de picoline, 6,5 g. d'amidure de sodium et 10,5 g. de chloroacétal.

La réaction assez énergique, quand on ajoute les premières parties de chloroacétal s'affaiblit à la fin. Le produit de la réaction se présente comme une masse épaisse foncée. Elle a été décomposée par une solution de chlorure d'ammonium. Pendant la décomposition le mélange a été refroidi avec de la glace et au sel marin.

La distillation du produit a donné une fraction bouillant à 147-

153° sous pression de 12 mm. Le taux d'azote dans cette fraction correspond à la composition de pyridylpropionacétal.



Calc. N 6,70

Tr. 6,95

Avec l'acide picrique en solution alcoolique il a été précipité d'abord une huile qui pendant le repos, a cristallisé et la solution-mère a donné une poudre cristalline. La masse et la poudre ont été séparées de la solution-mère par filtration, pulvérisées dans un mortier avec une petite quantité d'alcool et après quelques heures essorées et lavées par un peu d'alcool refroidi par de la glace. Recristallisé dans l'alcool il se présente comme une poudre cristalline F. 95°.



Calc. N 12,79

Tr. 12,88

α -Picoline et trichloroéthylène.

19 g. de picoline, 11 g. de trichloroéthylène et 5,5 g. d'amidure de sodium.

Au mélange de picoline et trichloroéthylène il a été ajouté un peu d'éther dans ce mélange refroidi par de la glace et du sel, on a ajouté par petites portions l'amidure, de sodium pulvérisé. Dans ces conditions la réaction n'est pas très violente, tandis que sans les précautions mentionnées elle s'effectue très violemment, et il se forme beaucoup de poudre noire. Quand la réaction a cessé, on a ajouté de l'éther et on a décomposé le produit par la glace. La solution étherée a été lavée par l'eau glacée et séchée sur le sulfate de sodium anhydre. L'éther a été évaporé dans le vide. Il reste une huile presque incolore ayant une odeur très vive.



Calc. N 7,45

Cl 37,77

Tr. 7,70

37,36

La substance est très peu stable. Quand on la chauffe, elle se polymérise, parfois très énergiquement, en une masse amorphe.

La polymérisation se produit lentement quand on la laisse reposer à la température ordinaire.

N° 53. — Effet du chauffage à l'autoclave sur certains acides aminés en solution neutre et acide; par N. I. GAWRILOW, N. W. ELAGUINA, N. W. DOUDYKINA et I. V. KORNILOV.

(3.11.1937.)

L'hydrolyse des protéines à l'autoclave à 180° avec des acides dilués est toujours accompagnée d'une certaine perte d'azote et d'une production simultanée de quantités considérables d'ammoniac. Ce fait est illustré par le tableau I, qui montre que la quantité d'ammoniac produit pendant une hydrolyse enzymatique ou par de l'acide concentré est beaucoup moindre que celle fournie à l'autoclave.

TABLEAU I.

Quantité d'ammoniac produit pendant l'hydrolyse des protéines
en 0/0 de l'azote total.

Protéines	Hydrolyse enzym.	Hydrolyse acide ordinaire	Hydrolyse à l'autoclave
Albumine.....	0,56	0,5	18,51
Gélatine.....	0,6	0,4	10,20
Peptone.....	0,37	—	13,2

Ce phénomène avait été noté depuis longtemps par V. Henriques et Gjaldbäck (1); ces auteurs avaient constaté qu'en montant la température de l'hydrolyse à 160-180°, au lieu de 110-120 dans les conditions ordinaires, on obtenait une quantité presque double d'ammoniac.

On ne peut pas rapporter cette augmentation d'ammoniac aux groupes amides des protéines (2) ou aux combinaisons uramiques (3); il faut probablement l'expliquer par une désamination thermique de certains acides aminés.

Nos expériences ont confirmé cette hypothèse, car même les acides α -aminés, chauffés à 180° en solutions aqueuses, perdent partiellement de l'ammoniac. Les acides dicarboniques se sont montrés encore plus labiles: l'acide aspartique se conduit comme un acide β -aminé et se transforme en acide fumarique. L'acide glutamique, acide γ -aminé, devient une lactame. La cystine est dédoublée profondément. Le groupe guanidine et le cycle imidazolique des bases hexoniques perdent de l'ammoniac, mais en quantités moindres que la cystine et l'acide aspartique.

Sans discuter les nombreux travaux à propos de la désamination des acides aminés, qui se produit principalement pendant leur oxydation ou leur traitement en solutions alcalines aqueuses, nous voulons noter ici qu'une désamination accompagnée d'une forte résinification ne se produit chez les acides α -aminés qu'au-dessus de 200°.

V. Henriques et Y. K. Gjaldbäck (4) ont observé que la cystine, la tyrosine et l'histidine perdent de l'ammoniac en solutions aqueuses acides à 150°. Le glyocolle n'est pas changé dans ces conditions. Selon Schulze et Winterstein (5) l'arginine n'est pas dédoublée à 150°, mais perd beaucoup d'ammoniac à 180-200°.

La désamination des acides dicarboniques se produit à peu près de la même façon que celle des acides α -aminés; la littérature à ce sujet est assez connue. L'acide aspartique perd très facilement de l'ammoniac. En chauffant une solution d'acide aspartique avec du glucose en autoclave à 170° Baur et Barschole (6) ont pu constater la libération d'ammoniac et la production d'acide succinique. Baur

(1) V. HENRIQUES et GJALDEÄCK, *Z. physiol. Chem.*, 1910, 67, 15.

(2) *Am. J. of Physiol.*, 1908, 23, 180.

(3) *Z. physiol. Chem.*, 1915, 70, 442.

(4) V. HENRIQUES et Y. K. GJALDEÄCK, *loc. cit.*

(5) SCHULZE et WINTERSTEIN, *Z. physiol. Chem.*, 1901, 34, 128.

(6) BAUR et BARSCHOLE, *C.*, 1911, II, 1968.

et Nienderly (7) affirment que les acides aminés perdent de l'ammoniac pendant leur traitement par le noir animal en solution aqueuse. Selon Gunnar et Aneguer (8) la désamination de l'acide aspartique dans l'organisme est accompagnée de la formation d'acides fumarique et malique. Même en solution alcaline l'acide glutamique perd beaucoup moins d'ammoniac, que l'acide aspartique. Flairent(10) a traité les deux acides dans un autoclave par des alcalis dans des conditions identiques; l'acide aspartique avait perdu tout son azote sous forme d'ammoniac, tandis que chez l'acide glutamique la libération d'ammoniac n'avait atteint que 16,6 0/0 de l'azote total.

Cet acide donne facilement, comme nous l'avons déjà dit, sa lactame en se cyclisant en acide pyrrolidone-carbonique. En solution avec de l'acide sulfurique la cyclisation se produit parfois même à la température ordinaire (9) et s'arrête à un certain équilibre. A 180°, la réaction se produit quantitativement. La cyclisation de l'acide glutamique pendant l'hydrolyse à l'autoclave est donc un processus purement thermique; nos essais le prouvent aussi. Si les acides dicarboniques ont une tendance prononcée à se transformer dans l'autoclave, les acides α -monoaminés typiques et même la tyrosine sont assez stables au chauffage. La lysine leur ressemble à cet égard. L'arginine et l'histidine possèdent un groupe α -aminé stable, un groupe guanidine relativement résistant dans l'arginine et un cycle imidazolique dans l'histidine qui se dédouble assez facilement pendant l'hydrolyse en autoclave.

La cystine, de même que probablement les autres β -oxyacides aminés non aromatiques est facilement détruite à l'autoclave.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Méthodes.

Comme les acides monoaminés et la lysine ne perdent que de très petites quantités d'ammoniac pendant leur chauffage à l'autoclave, nous avons employé pour le dosage la semimicro-méthode avec distillation d'ammoniac sous vide en présence de magnésie et sa rétention par de l'acide sulfurique 0,01*n* dont le titre avait été déterminé par voie iodométrique (précision — 0,01*mN*). Le surplus de l'acide était évalué par le même procédé. Quand la quantité d'ammoniac était plus considérable, on le distillait dans le vide, mais l'acide employé pour son absorption était 0,1*n* et le titrage s'effectuait avec le rouge d'aniline comme indicateur. L'azote aminé était dosé selon la méthode de Sørensen avec les modifications proposées et exposées dans un manuel par l'un de nous (11). Les dosages de l'azote total étaient effectués selon la semimicro-méthode de Kjeldahl.

(7) BAUR et NIENDERLY, *Biochem. Z.*, **262**, 300.

(8) GUNNAR et ANEGUER, *C.*, 1922, **II**, 402.

(9) TAKAYATA, *Bull. Chim. Soc.*, 1933, **8**, 37.

(10) FLAIRENT, *C. (2)*, 1889, **119**, 231.

(11) N. I. GAVRILOW, *Etudes pratiques de biochimie*, 1926, p. 48. *Etudes sur les protéines I*, Bull. de l'Inst. chim. de Moscou, 1915, p. 566.

La plupart des acides aminés ont été obtenus à partir des produits d'hydrolyse des protéines; les acides α -amino-iso-butyrique et phényl- α -amino-acétique avaient été préparés selon les méthodes de synthèses ordinaires. Pour les essais avec la guanidine nous avons employé un produit de Kahlbaum. Une prise d'essai de l'acide aminé était placée dans une éprouvette en verre de Schott avec la quantité d'eau ou d'acide de concentration voulue nécessaire pour obtenir une proportion 1 : 10 de l'acide aminé. Une série d'éprouvettes recouvertes de couvercles en verre était placée dans l'autoclave et chauffée pour les essais ordinaires jusqu'à 180° pendant 3 heures (10 atm.). Le chauffage de la cystine et de l'histidine était effectué en tubes scellés. Pour contrôler les résultats nous avons employé parfois des prises d'essai 10 fois plus grandes. Le dosage de l'ammoniac après l'hydrolyse dans les essais micro et macro a donné des résultats concordants.

Acides dicarboniques.

L'acide aspartique avait été obtenu à partir de l'asparagine selon H. Schiff (11).

Analyse. — Azote total selon Kjeldahl : 10,88; 10,67. — Calculé : 10,52.

L'excès de l'azote nous obligea à déterminer la teneur d'azote des groupes amides. Trois heures d'ébullition avec de l'acide sulfurique à 5 0/0 donnèrent après distillation dans le vide avec MgO : 0,14; 0,12; 0,13 0/0 d'azote amide. L'acide aspartique fut recristallisé encore une fois, après quoi les données de l'analyse étaient :

Analyse. — Azote total : 10,50, 10,45; azote des groupes amides : 0,0 0/0.

Les prises d'essai de l'acide aspartique étaient placées dans des éprouvettes en verre de Schott et additionnées d'eau ou d'acide sulfurique dilué; puis elles étaient fermées par des couvercles en verre et chauffées dans l'autoclave.

TABLEAU II.

Désamination de l'acide aspartique avec de l'acide sulfurique de différente concentration.

Prise d'essai en g.	Quantité d'acide dans l'hydrolysat	Azote ammoniacal		Dérèglement en 0/0
		en mg.	en 0/0	
0,3076	Sans acide	34,65	6,82	61,8
0,5012	—	33,35	6,65	63,2
0,5240	—	35,26	6,73	64,0
0,3964	—	27,58	6,96	66,1
0,3550	0,5 mol. d'acide	6,20	2,14	20,3
0,4303	— —	11,00	2,03	19,3
0,3232	— —	7,9	2,44	23,0
0,3080	1 mol.	3,46	1,10	10,4
0,2830	—	3,31	1,17	11,1
0,4926	2 mol.	4,30	0,97	9,2
0,5066	—	5,19	1,11	9,6
0,4658	—	5,45	1,16	11,0

(11) H. SCHIFF, *Ber.*, 17, 2929.

TABLEAU III.

Désamination de l'acide aspartique pendant 6 heures d'hydrolyse à 180°. Influence de la prolongation de l'hydrolyse.

Prise d'essai	Quantité d'acide dans l'hydrolysât	Azote ammoniacal libéré		Dédoublément en 0/0
		en mg.	en 0/0	
0,4546	Sans acide	31,82	6,96	66,1
0,4546	—	32,01	7,04	66,9
0,4652	—	31,80	6,80	64,6
0,4956	—	34,62	7,00	66,3
0,4318	0,5 mol. d'acide	11,83	2,74	26,00
0,4789	—	11,80	2,25	21,4
0,4506	1 mol. d'acide	6,04	1,34	12,7
0,4936	—	8,05	1,63	15,4
0,4960	2 mol. d'acide	5,00	1,01	9,7
0,6040	—	4,99	0,99	9,4

TABLEAU IV.

Désamination de l'acide aspartique dans de l'eau à des températures différentes (durée de l'hydrolyse de 3 heures).

Prise d'essai	Température en degrés	Azote ammoniacal formé		Dédoublément en 0/0
		en mg.	en 0/0	
0,2688	100	0,0	0,0	0,0
0,4330	120	0,35	0,1	0,95
0,3968	—	0,22	0,11	1,2
0,4370	140	2,49	0,57	5,4
0,4566	—	2,57	0,55	5,2
0,4118	160	15,16	3,93	37,3
0,4000	—	16,38	4,01	38,1

On voit de ces essais que la libération d'ammoniac se produit pendant l'hydrolyse de l'acide aspartique en solution neutre. La présence d'acide diminue notamment la scission du groupe amine. La destruction devient plus accentuée, lorsque la température dépasse 100°. A 100° il n'y a pas encore de dédoublement. Après 3 heures d'hydrolyse la réaction atteint un état d'équilibre et sa prolongation jusqu'à 6 heures ne donne pas lieu à la formation de nouvelles quantités d'ammoniac notables indépendamment de la concentration de l'acide.

Isolement des produits de réaction de l'acide aspartique après l'hydrolyse en autoclave. 5 g. d'acide aspartique dissous dans 100 cm³ d'eau ont été chauffés dans l'autoclave à 180° pendant 3 heures. Pour isoler l'acide aspartique des produits de réaction nous avons employé la méthode des carbamates de baryum de Siegfried et Schmidt (12) qui ne sont solubles qu'à des concentrations définies de l'ion hydrogène.

Après l'hydrolyse on ajoute à la solution de la baryte pulvérisée jusqu'à une réaction faiblement alcaline à la phénol-phthaleïne et on chasse l'ammoniac par distillation dans le vide. On refroidit soigneusement le ballon et on ajoute tout en réfrigérant avec de l'eau.

(12) SIEGFRIED et SCHMIDT, *Z. physiol. Chem.*, 68, 487 et suiv..

glace, 10 g. de baryte pulvérisée. Puis on fait passer un courant de CO_2 jusqu'à ce que la réaction de la solution ne soit que faiblement alcaline à la phénolphthaléine. Puis on ajoute encore 5 g. de baryte et fait passer à nouveau du gaz carbonique jusqu'à ce que la réaction alcaline disparaisse. On ajoute pour la troisième fois de la baryte jusqu'à réaction faiblement alcaline tout en continuant de refroidir la solution et laisse le tout au froid pour la nuit. On sépare le résidu contenant le carbamate de baryum et on le lave avec une solution à demi saturée de baryte. Le filtrat qui doit contenir les acides fumarique ou maléique est débarrassé du baryum par de l'acide sulfurique. Après filtration on concentre le filtrat dans le vide jusqu'à un petit volume. Il se forme des cristaux faiblement colorés, qu'on recristallise deux fois dans de l'eau et sèche sous vide. F. 285-286°. L'acide est purifié par sublimation. Il forme des aiguilles minces. En solution aqueuse le produit décolore les solutions de brome et de permanganate.

Analyse :	Trouvé	C 41,58	H 3,65
	Calculé pour $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	C 41,22	H 3,53

Pendant le chauffage de solutions aqueuses d'acide aspartique à 180° il se produit donc un dédoublement accompagné de formation d'ammoniac et d'acide fumarique.

Acide glutamique.

Le chlorhydrate de l'acide glutamique a été obtenu par hydrolyse de 400 g. de gluten isolé de la farine de froment. Après recristallisation dans l'acide chlorhydrique ($d = 1.19$) le rendement était 60 g. de chlorhydrate, F. 202°.

L'acide libre a été obtenu selon H. Meyer (13). F. 120-122° (décomp.).

N calculé	0/0 9,5;	N total trouvé	9,37 9,57 0/0
		N aminé trouvé	9,48 9,54 0/0

La désamination de l'acide glutamique a été effectuée dans les mêmes conditions que celle de l'acide aspartique.

TABLEAU V.

Désamination de l'acide glutamique à l'autoclave à 180° pendant 3 heures de chauffage avec différentes quantités d'acide sulfurique.

Prise d'essai	Milieu	Azote ammoniacal	
		en mg.	en 0/0
0,2194	sans acide	0,24	0,108
0,2672	0,5 mol d'acide	0,6	0,00
0,2510	1 mol. —	0,0	0,00
0,2892	2 mol. —	0,0	0,00

Ainsi, dans les conditions indiquées on ne note pas d'élimination d'ammoniac de l'acide glutamique.

(13) H. MEYER, *Analyse und Konstitution organ.* Verb. B. 4, S. 558.

TABLEAU VI.

Influence du milieu sur la cyclisation de l'acide glutamique pendant l'hydrolyse dans l'autoclave (180°, 3 heures).

Prise d'essai	Quantité d'acide en solution	Azote aminé (Sørensen)		Cyclisation en 0/0
		en mg.	en 0/0	
0,3010	sans acide	0,97	0,69	92,7
0,3040	—	1,78	0,58	93,9
0,3178	0,5 mol. d'acide	23,38	7,36	22,6
0,3244	—	24,21	7,44	21,7
0,3018	1 mol. —	23,39	7,75	18,5
0,2978	—	24,21	7,44	18,0
0,3340	2 mol. —	26,68	7,98	16,0
0,2944	—	27,80	7,90	16,9

TABLEAU VII.

Influence de la température sur la cyclisation de l'acide glutamique pendant le chauffage en autoclave.

Prise d'essai	Température en degrés	Milieu	Azote aminé		Cyclisation en 0/0
			en mg.	en 0/0	
0,2808	120	sans acide	2,56	0,94	90,43
0,2842	—	—	2,80	1,06	88,9
0,2924	120	0,5 mol. d'acide	2,02	6,88	27,6
0,2812	—	—	1,94	6,90	26,4
0,0726	160	sans acide	2,04	0,93	90,26
0,2168	—	—	1,89	0,87	90,83

A 180° en milieu aqueux l'acide glutamique se transforme presque entièrement en lactame.

En milieu acide il s'établit un équilibre entre l'acide glutamique et l'acide pyrrolidone carbonique (à peu près 80 0/0 d'acide glutamique $\rightleftharpoons$ 20 0/0 d'acide pyrrolidone-carbonique) qui se déplace légèrement avec les changements de concentration en acide minéral.

Pour identifier le produit d'hydrolyse, l'acide pyrrolidone-carbonique, nous avons chauffé 1,5 g. d'acide glutamique avec de l'eau à l'autoclave à 180°. L'hydrolysât concentré dans le vide jusqu'à un petit volume, a fourni des cristaux F. 178-179° (après 2 cristallisation dans l'alcool).

Trouvé C 46,34; H 5,44, N 10,78
Calculé pour $C_5H_7O_3$ C 46,50; H 5,46, N 10,85

Ainsi, le régime thermique de l'autoclave favorise la formation de l'acide pyrrolidonecarbonique à partir de l'acide glutamique. Pour éviter cette réaction pendant l'hydrolyse des protéines en autoclave il faut avoir soin de ne pas élever la température au-dessus de 160° et employer pas moins de deux mol. d'acide pour une mol. de protéine.

Hydrolyse des acides monoaminés en autoclave.

La durée de l'hydrolyse était de 3 heures à 180° et 10 atm. de pression en milieu acide avec 2, 1 et 0,5 mol. d'acide sulfurique et

en solution aqueuse neutre. La concentration des acides aminés était de 10 0/0. Avant les essais chaque acide aminé était recristallisé et analysé d'après sa teneur en ammoniac par distillation avec du MgO dans le vide à 40°. L'azote total était dosé d'après Kjeldahl.

Après les essais on répétait le dosage de l'ammoniac dans les mêmes conditions. On faisait suivre les déterminations par des dosages témoins pour contrôler les appareils et les réactifs.

TABLEAU VIII.

Glycocolle (18,3 0/0 N selon Kjeldahl).

Ac. sulfurique en mol. pour 1 mol. d'acide aminé	Prise d'essai	SO ₄ H ₂ , 0,01 N en cm ³ employé pour neutraliser l'ammoniac	Ammoniac en mg.	Dédoublement de l'azote en 0/0
2	0,1	0,28	0,039	0,21
	0,1	0,26	0,037	0,20
	1,062	2,58	0,361	0,10
1	0,1	0,27	0,038	0,20
	0,1	0,29	0,039	0,21
1/2	0,1	0,56	0,078	0,43
	0,1	0,58	0,081	0,43
Neutre	0,1	0,97	0,136	0,74
	0,1	0,99	0,139	0,76

Alanine (15,5 0/0 d'azote selon Kjeldahl).

2	0,1	1,02	0,14	0,9
	0,1	1,04	0,14	0,93
	1,070	10,7	1,50	0,89
1	0,1	1,2	0,168	1,06
	0,1	1,22	0,17	1,10
1/2	0,1	1,30	0,18	1,15
	0,1	1,27	0,18	1,18
Neutre	0,1	1,40	0,196	1,26
	0,1	1,38	0,193	1,24

Leucine (10,6 0/0 d'azote selon Kjeldahl).

2	0,1	0,56	0,08	0,75
	0,1	0,56	0,08	0,72
	0,51	2,8	0,39	0,72
1	0,1	0,67	0,09	0,87
	0,1	0,63	0,09	0,85
1/2	0,1	0,83	0,11	1,07
	0,1	0,8	0,11	1,05
Neutre	0,1	5,2	0,72	6,8
	0,1	4,8	0,7	6,28

Après le chauffage de la phényl-alanine les dosages de l'ammoniac n'ont pas pu être effectués par titrage iodométrique, car des produits de réaction réagissant avec l'iode étaient entraînés pendant la distillation sous vide. Pour cette raison nous avons employé pour ces expériences des prises d'essai plus grandes et l'excès d'acide après la distillation a été titré par de l'alcali avec le rouge neutre comme indicateur.

TABLEAU IX.

Ac. sulfurique en mol. pour 1 mol. d'acide aminé	Prise d'essai	SO ₄ H ₂ , 0,01 N en cm ³ employé pour neutraliser l'ammoniac	Ammoniac en mg.	Dédoublement de l'azote en 0/0
Acide amino-isobutyrique (13,8 0/0 d'azote selon Kjeldahl).				
2	0,1	0,14	0,14	0,02
	0,1	0,16	0,16	0,02
	1,32	2,00	0,16	0,28
1	0,1	0,17	0,17	0,02
	0,1	0,15	0,15	0,02
1/2	0,1	0,18	0,18	0,03
	0,1	0,17	0,16	0,02
Neutre	0,1	0,18	0,18	0,03
	0,1	0,17	0,17	0,02

Tyrosine (7,5 d'azote selon Kjeldahl).

2	0,1	—	—	—
1	0,1	—	—	—
1/2	0,1	—	—	—
Neutre	0,1	1,8	3,12	0,25
	0,1	1,8	3,05	0,27

Acide amino-isovalérique (11,9 0/0 d'azote selon Kjeldahl).

2	0,1	0,18	0,02	0,02
	0,1	0,18	0,02	0,02
	1	2	0,23	0,28
1/2	0,1	0,18	0,02	0,02
	0,1	0,18	0,02	0,02
Neutre	0,1	0,18	0,2	0,02

Sarcosine (15,7 0/0 d'azote selon Kjeldahl).

2	0,1	0,18	0,16	0,02
	0,1	0,18	0,16	0,02
	1	1,8	0,16	0,2
1	0,1	0,18	0,16	0,02
1/2	0,1	0,18	0,16	0,02
Neutre	0,1	0,18	0,16	0,02

TABLEAU X.

Phényl-aniline (8,4 0/0 d'azote selon Kjeldahl).

Quantité d'ac. sulfurique en mols	Prise d'essai	Titration en cm ³ de HONa 0,1 N	Dédoublement de l'azote en 0/0	Azote en mg
2	3,3000	Abs.	Abs.	Abs.
1	3,0000	—	—	—
Neutre	3,6000	—	—	—

TABLEAU XI.

Cystine (11,6 0/0 d'azote selon Kjeldahl)

Quantité d'ac. sulfurique en mols	Prise d'essai	Titration en cm ³ de HONa 0,1 N	Dédoublement de l'azote en 0/0	Azote en mg.
2	0,1154	3,9	40,56	0,56
	0,1064	3,6	40,4	0,78
1	0,2194	7,86	43,1	1
	0,1010	3,81	43,3	0,53
1/2	0,1294	4,6	45,4	0,64
	0,1494	6	47,3	0,84
	0,1102	4,4	47,8	0,62
Neutre				

Les essais avec la cystine ont été effectués dans des tubes scellés en verre de Schott pour éviter les pertes de l'ammoniac pendant l'hydrolyse en milieu neutre et avec 0,5 mol. d'acide.

L'excès de l'acide sulfurique était dosé par de l'alcali avec du rouge neutre, parce que l'hydrolyse en autoclave était accompagnée de formation de composés sulfuriques réagissant avec l'iode.

TABLEAU XII.

Quantité d'ac. sulfurique	Prise d'essai	Titration en cm. de HONa, 0,1 n	Dédoublement de l'azote	en mg. Azote
Anhydride de glycine (24,5 0/0 d'azote selon Kjeldahl)				
1	0,4260	1,5	0,2	0,21
	0,6824	2,4	0,2	0,21
Neutre	0,6144	11,5	10,6	1,40
	0,5550	9,9	10,2	1,43
Alanyl-glycine (19,1 0/0 d'azote selon Kjeldahl)				
1	0,3008	4,72	1,2	0,60
	0,3320	5,4	1,2	0,76
Neutre	0,3070	5,2	1,23	0,73
	0,3020	6,9	1,25	0,97

On indique parfois que pendant l'hydrolyse des protéines en autoclave il se produit des pertes d'azote jusqu'à 10-15 0/0 de l'azote total. Pour vérifier ce fait, nous avons déterminé l'azote total selon Kjeldahl avant et après le chauffage en autoclave de plusieurs acides aminés.

TABLEAU XIII.

	Avant l'hydrolyse	Après l'hydrolyse
Glycocolle.....	18,3 0/0 N	18,25 0/0 N
Alanine.....	15,5	15,56
Phénylalanine .	8,4	8,44

Ces données prouvent que dans les conditions de réaction en autoclave (180°, 10 atm. et 3 heures de durée) les acides aminés ne perdent pas leur azote comme cela a lieu pendant l'hydrolyse des protéines.

Acides diaminés.

Il a été beaucoup écrit au sujet de la désamination des acides aminés basiques en milieu alcalin. Cette littérature est bien connue et nous n'avons pas besoin de la citer. Il a été remarqué que l'arginine est stable envers les acides (14) et que la guanidine (15) au contraire est détruite dans ces conditions. L'histidine (16) est

(14) SCHULZE et WINTERSTEIN, *Z. physiol. Chem.*, 1901, 34, 129; F. KUTSCHER, *ibid.*, 1900, 32, 476.

(15) S. BELL, *J. Chem. Soc.*, 1926, 107, 1399; BAMBERGER u. DIECKMANN, *Ber.*, 1892, 25, 593; KRAL, *J. Chem. Soc.*, 1915, 107, 1399.

(16) V. HENRIQUES-GJALDECK, *Z. physiol. Chem.*, 1910, 57, 15; AEDER-HALDEN u. A. NEIL, *ibid.*, 1912, 77, 435.

moins stable que l'arginine, mais son noyau imidazolique est assez constant. La lysine paraît être aussi un acide assez stable. Nous nous sommes servi de la méthode décrite plus haut pour déterminer le comportement de ces composés (histidine, arginine, lysine et guanidine) pendant l'hydrolyse en autoclave.

Chlorhydrate d'histidine. Azote selon Kjeldahl. — Trouvé : 18,94; 18,77; 18,80 0/0. — Théorie : 18,42 0/0. Ammoniac : 0,0.

TABLEAU XIV.

Libération d'ammoniac par l'histidine pendant l'hydrolyse en autoclave à 180°, durée : trois heures avec différentes quantités d'acide chlorhydrique.

Prise d'essai	Quantité d'ac. en mols	Azote dédoublé en mg.	Désamination en 0/0
0,1396	1 mol	5,32	20,22
0,0926	—	3,62	20,78
0,0957	—	3,57	19,79
0,0826	2 mols	3,43	22,03
0,1476	—	6,12	21,99
0,1361	—	5,81	22,65
0,1152	3 mols	5,70	26,24
0,0819	—	4,00	26,03
0,1221	—	5,92	25,73
0,1138	—	5,50	25,64

Dosage de l'azote aminé dans l'hydrolysât d'histidine selon Sørensen.

0,6098 g. de chlorhydrate d'histidine ont été dissous dans 5,00 cm³ d'eau. L'éprouvette scellée a été portée à l'autoclave et chauffée pendant 3 heures à 100°, sous pression de 10 atm. Après la réaction le contenu de l'éprouvette a été versé dans une fiole jaugée de 100 cm³. On prenait 20 cm³ de cette solution pour les dosages.

TABLEAU XV.

Azote des groupes NH ₂ + NH ₂ en mg. en 0/0 de l'N total		Azote d'NH ₂	Azote de NH ₂ trouvé	Azote de NH ₂ calculé
		en 0/0 de l'azote total		
8,94	46,54	20,5	26	33,3
8,92	46,42	20,5	26	33,3

Les résultats de nos essais montrent que la libération de l'ammoniac par l'histidine augmente quand l'acidité de la solution est haussée.

L'hydrolyse de l'histidine est accompagnée d'une diminution de la quantité d'azote aminé; comme il n'y a pas lieu de supposer qu'il se produit une scission du groupe α-aminé, il faut admettre qu'une partie de l'histidine est entièrement détruite.

Dichlorhydrate de lysine.

Nous avons employé pour nos essais le dichlorhydrate de lysine isolé par nous de la gélatine.

Analyse (selon Dumas). — Trouvé : N, 13,15; 13,38. — Calculé : N, 12,70.

TABLEAU XVI.

Libération d'ammoniac par le dichlorhydrate de lysine pendant l'hydrolyse en autoclave à 180°, durée : trois heures avec différentes quantités d'acide chlorhydrique.

Prise d'essai	Quantité d'acide dans l'hydrolysat	Azote libéré en mg.	Azote libéré en 0/0 de l'N total
0,1346	1 mol (17)	0,09	0,53
0,1245	—	0,08	0,50
0,0916	2 mols	0,04	0,39
0,1112	—	0,06	0,44
0,1157	3 mols	0,04	0,32
0,0924	—	0,03	0,26

On voit que l'hydrolyse de la lysine avec 1 mol. d'acide est accompagnée d'une minime libération d'ammoniac qui augmente quand l'acidité de la solution croît.

Hydrolyse en autoclave du sulfate de guanidine.

Nous avons employé pour les essais un produit Kahlbaum.

Analyse. — Trouvé : N 0/0, 38,51, 38,39, 38,42. — Théorie : N 0/0, 38,80.

TABLEAU XVII.

Libération d'ammoniac par le sulfate de guanidine pendant l'hydrolyse en autoclave à 180°, durée de trois heures avec différentes quantités d'acide sulfurique.

Prise d'essai	Quantité d'ac. dans le hydrolysat	Azote libéré en mg.	Azote libéré en 0/0 de l'N total
0,1586	1/2 mol (18)	1,47	2,11
0,2042	—	1,87	2,39
0,2141	—	2,03	2,46
0,1900	—	1,71	2,34
0,1912	1 mol.	1,58	2,15
0,2022	—	1,55	2,00
0,1950	—	1,57	2,09

Chlorhydrate d'arginine.

Nous avons employé pour nos essais une solution de 5 0/0 de chlorhydrate d'arginine avec 14,26 mg. d'azote dans 1 cm³. La solution ne contenait pas d'ammoniac. Les conditions d'essais étaient les mêmes que dans les expériences précédentes (chauffage pendant 3 heures à 180°).

0,1015 g. de chlorhydrate d'arginine ont fourni après l'essai 0,52, 0,53, 0,54 et 0,50 mg. d'azote sous forme d'ammoniac ce qui correspond à une désamination de 1,91, 1,97, 2,02 et 1,86 0/0. L'arginine n'est donc dédoublée que partiellement; il est probable que c'est le groupe guanidine qui est attaqué en premier lieu.

(17) 1 mol. d'acide résultant de l'acide contenu dans le produit même.

(18) 1/2 mol. d'acide résultait de l'acide contenu dans le produit même.

Conclusions.

1. Pendant l'hydrolyse en autoclave l'acide aspartique se transforme en acide fumarique. Ce processus est ralenti par l'acidité de la solution.

2. L'acide glutamique est cyclisé à l'autoclave en sa lactame. L'acidité du milieu empêche la cyclisation.

3. Les acides monoaminés ne perdent que des traces d'ammoniac dans l'autoclave à 180° sous 10 atm. de pression. La cystine fait exception.

4. L'anhydride de glycine perd pins d'ammonium en solution neutre, que l'acide aminé libre; le dipeptide alanyl-glycine perd aussi plus d'ammonium que les acides qui le forment.

5. La libération d'ammoniac est ralentie dans tous les cas par une acidité grandissante.

6. L'histidine perd de l'ammoniac pendant l'hydrolyse en autoclave selon Ssadikow-Zelinsky. La quantité d'ammoniac croît à mesure que l'acidité augmente.

La libération d'ammoniac est probablement suivie de la scission du noyau imidazolique et de la destruction partielle de la molécule d'histidine.

7. L'arginine ne perd que des quantités insignifiantes d'ammoniac pendant l'hydrolyse en autoclave. Cet ammoniac provient évidemment de la destruction partielle du groupe guanidine.

8. L'hydrolyse à l'autoclave de la lysine ne produit que des traces d'ammoniac.

10. La cystine est fortement dédoublée pendant l'hydrolyse à l'autoclave.

(Laboratoire Zelinsky pour la chimie organique
de l'Université d'Etat de Moscou.)

N° 54. — Structure des protéines. Recherches sur la possibilité de la détermination des formes cycliques des anhydrides des aminoacides suivant la méthode de Blanchetière; par N. I. GAWRILOW et M. A. POLOUNINA.

(8.11.1937.)

Il est connu que Blanchetière (1) a proposé, en se basant sur les recherches de différents auteurs (2), une méthode assez attrayante pour séparer les dicétopipérazines des acides aminés au moyen des carbamates de ces derniers et de baryum selon Siegfried. Les résultats de ses essais nous faisaient douter de l'universalité de cette méthode, ce qui nous a conduit à entreprendre cette étude.

(1) BLANCHETIÈRE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1927, 41, 101.

(2) SIEGFRIED, *Z. Physiol. Chem.*, 1905, 44, 85; 48, 406. — BUSTON et SHRYVER, *Biochem. J.*, 1921, 14, 636-542. — KINGSTON et SHRYVER, *Biochem. J.*, 1924, 18, 1770-1078.

Les plus grandes réserves pouvaient être faites sur le comportement du carbamate de baryum et de proline. C'est que ce corps fait exception parmi les autres acides aminés et n'est pas précipité, d'après les recherches de Kingston et Shryver (2), par l'alcool. Nous avons supposé dès lors que par suite du caractère secondaire de son azote, la proline ne forme pas de carbamate.

Pour nos essais nous avons employé la gélatine, qui contient 30 0/0 de proline et d'oxyproline. Les résultats de nos essais ont montré que la proline est presque entièrement précipitée par le procédé de Blanchetière à partir des produits de l'hydrolyse acide de gélatine, et que la fraction des anhydrides ne contient qu'une quantité insignifiante de cet acide aminé.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Pour réussir il fallait étudier à fond la méthode de Blanchetière. Après plusieurs échecs nous sommes arrivés à précipiter avec l'acétone 94 0/0 du glycolle et 85 0/0 de l'alanine présents. Il faut se tenir aux règles suivantes :

1° La précipitation des carbamates doit être effectuée par l'acétone (l'alcool précipite moins bien).

2° Il faut commencer à faire passer le gaz carbonique quand la solution a pris en présence de la phénolphthaléine la couleur rose intense et l'arrêter quand l'intensité de la couleur a rétrogradé jusqu'au premier stade selon Sørensen (p_H -8, 0-8,5).

3° L'hydroxyde de baryum doit être pulvérisé au moulin. On ajoute le réactif en une seule fois (et non par portions), en quantité une fois et demie plus grande qu'il est nécessaire théoriquement.

4° Il faut agiter fortement et longuement avant de commencer à faire passer CO_2 .

5° On recommence à faire passer CO_2 aussi longtemps que la couleur rose intense (p_H -9-10) réapparaît après que le liquide a été fortement agité.

6° Il est plus aisé de séparer les dépôts par centrifugation. On les lave avec des solutions délayées de $(HO)_2Ba$ dans l'acétone à 50 0/0 dans le même appareil.

Hydrolyse acide.

On hydrolyse 10 g. de gélatine avec de l'acide sulfurique à 25 0/0 jusqu'à une réaction du biuret négative, on sépare un petit résidu résineux par filtration sur filtre de verre, et on amène le liquide à un volume déterminé. On dose l'azote d'après Kjeldahl, l'azote aminé selon Sørensen et van Slyke, et l'ammoniaque par distillation sous vide avec de la magnésie.

On élimine l'acide sulfurique par de l'hydroxyde de baryum et on traite le filtrat avec ce même hydroxyde, du gaz carbonique et de l'acétone. Pour la première précipitation de l'acide sulfurique et de la majeure partie des acides aminés on emploie un excès de baryte de 50 0/0, calculé d'après l'azote total de la solution. On

centrifuge et lave à la centrifugeuse avec une solution glacée aqueuse d'acétone puis on distille le filtrat avec les eaux de lavage dans le vide jusqu'à petit volume et précipite une seconde fois avec le $(\text{HO})_2\text{Ba}$, CO_2 et l'acétone. On répète ces opérations trois fois. Pour les deux précipitations ultérieures on prend un excès de baryte de 25 0/0 (calculé à partir de la quantité totale d'acides aminés d'après l'azote): Le filtrat obtenu est dilué jusqu'à un volume déterminé dans un ballon jaugé et analysé.

TABLEAU I.

Résultats des analyses de l'hydrolysât.

	Azote total en mg. et en 0/0 (entre parent ^{***})	N aminé en mg. et en 0/0 (entre parent ^{***}) d'azote total		Azote ammoniacal en mg. et en 0/0 d'azote total
		selon Sørensen	selon v. Slyke	
Après hydrolyse.....	1306,2 (100)	861,7 (65,7)	394,1 (30,07)	206,5 (15,8)
En solution après la précipitation des carbamates.....	39,0 (2,99)	15,5 (1,11)	10,5 (0,8)	11,3 (0,86)
En solution après la précipitation en 0/0 de l'Azote total de la solution.....	(100)	(39,7)	(26,92)	(29,00)

On voit à partir de ces analyses qu'après l'hydrolyse il y avait en solution 35,6 0/0 d'azote de la proline et de l'oxyproline. Après la précipitation selon Blanchetière, le filtrat ne contenait plus que 3 0/0 de l'azote total et seulement 0,3 0/0 d'azote de la proline et de l'oxyproline (10 0/0 de l'azote du filtrat). Ainsi tous les acides aminés y compris la proline et l'oxyproline sont pratiquement précipités avec les carbamates de baryum.

Après hydrolyse, nous avons soumis la solution à l'ionophorèse selon notre méthode (3). Les liqueurs de la cellule médiane et de la cellule cathodique furent analysés à leur tour. L'ionophorèse durait 24 heures, densité du courant électrique 1-3 mA, un courant de gaz carbonique circulant à travers la cellule cathodique cette dernière étant du mercure. La liqueur cathodique était soumise à l'ionophorèse une seconde fois pendant 21 heures et le traitement était répété encore une fois avec la seconde liqueur de la cellule cathodique. On achevait le traitement quand la réaction à la ninhydrine devenait négative. Les trois solutions de la cellule médiane étaient réunies et évaporées dans le vide jusqu'à volume déterminé, ainsi que la solution cathodique.

Après l'hydrolyse avec de l'acide sulfurique à 25 0/0 le produit de la réaction contenait encore au moins 1 0/0 d'anhydrides d'acides aminés, sous forme cyclique, que l'on pouvait séparer au moyen de l'ionophorèse. On peut confirmer que la solution après la précipitation des acides aminés à l'état de carbamate de baryum ne conte-

TABLEAU II.

	N en mg, 0/0 d'azote total (en parenthèses)			
	N total de la solution	N aminé		N ammo- niacal
		selon Sørensen	selon v. Slyke	
partie médiane après l'ionophorèse....	13,1 (1,0)	(0,0)	(0,0)	(0,0)
solution cathodique après l'ionophorèse.	25,1 (1,99)	13,9 (1,07)	9,3 (0,71)	10,2 (0,73)
en 0/0 de l'azote en solution avant l'ionophorèse	(100,0)	(55,4)	(37,0)	(40,6)

que 0,3 0/0 d'azote total que l'on peut attribuer à la somme
proline et d'oxyproline.

L'hydrolyse en autoclave.

On hydrolyse près de 10 g. de gélatine avec de l'acide sulfurique à 2 0/0 en autoclave à 180° (10 atm.) pendant 5 heures. Le hydrolysate ne donne pas de réaction du biuret. On le dilue jusqu'à un volume définitif et on l'analyse. Une partie de l'hydrolysate est traitée trois fois de suite avec l'acétone CO_2 et $(\text{HO})_2\text{Ba}$, comme il a été décrit plus haut. L'analyse des filtrats et des eaux lavages concentrées a donné les résultats suivants :

TABLEAU III.

	Azote en mg, 0/0 d'azote total (en parenthèses).			
	Azote total	Azote amino		Azote ammo- niacal
		selon Sørensen	selon v. Slyke	
hydrolysate avant la précipitation du baryum	1827,0 (100)	997,5 (54,53)	378,0 (20,68)	171,5 (9,38)
filtrat après la précipitation.....	167,2 (9,15)	3,9 (0,21)		11,4 (0,52)
en 0/0 de l'azote total du filtrat..	(100)	(2,38)		(6,77)

On voit d'après ce tableau qu'après la précipitation il ne reste dans la solution qu'une quantité tout à fait négligeable d'azote (0,2 0/0) de l'azote total. Cela signifie que la précipitation des aminés selon Blanchetière est complète. Le filtrat obtenu est traité comme dans les essais précédents par ionophorèse, avec le courant 1-3 mA. Après avoir répété trois fois les opérations la solution cathodique et les trois solutions de la cellule ont été concentrées, amenées à un volume déterminé et analysées (Tableau IV). Puis des parties aliquotes des deux solutions ont été hydrolysées pendant 30 heures avec de l'acide sulfurique à 2 0/0 et les hydrolysats résultants analysés à leur tour (Tabl. IV). On voit que l'hydrolyse en autoclave les aminoacides avaient été complètement précipités sous forme de carbamates de

baryum. La solution ne contenait que près de 5,3 0/0 de formes cycliques d'acides aminés sans fonctions aminées. Ce n'étaient pas la proline et l'oxyproline, car le dosage des groupes aminés selon Sørensen et selon van Slyke après l'hydrolyse complémentaire donna presque les mêmes résultats. Après l'ionophorèse du filtrat des carbamates la partie cathodique contenait des formes cycliques d'acides aminés, qui ne révélaient que de très petites quantités de groupes aminés et avaient 50 0/0 d'azote aminé après l'hydrolyse

TABLEAU IV.

	Azote en mg. et en 0/0 d'azote total (entre parenthèses)			
	Azote total	Azote aminé		Azote ammoniacal
		Selon Sørensen	selon v. Slyke	
1. Partie médiane après l'ionophorèse....	97,0 (5,34)	(0,0)	(0,0)	(0,0)
2. Partie cathodique	74,0 (3,83)	4,0 (0,22)	—	11,6 (0,63)
3. Azote dans la solution cathodique en 0/0 de l'azote total de cette solution.....	(100,0)	(5,68)	—	(16,47)
4. Partie médiane après hydrolyse avec de l'acide sulf. à 25 0/0.....	93,3 (5,10)	82,2 (4,5)	78,7 (4,3)	8,1 (0,44)
5. En 0/0 de l'azote total de la partie mé- diane.....	(100,0)	(88,15)	(84,41)	(8,68)
6. Azote dans la partie cathodique après hydrolyse	69,8 (3,82)	41,6 (2,27)	34,6 (1,83)	13,5 (0,74)
7. En 0/0 de l'azote total de cette solution.	(100,0)	(59,59)	(49,5)	(19,34)

(probablement des dicétopipérazines d'histidine et d'arginine). Après l'élimination des carbamates l'hydrolysats obtenu à l'autoclave ne contenait pas de proline et d'oxyproline.

Essais d'isolement de la proline.

On hydrolyse 100 g. de gélatine avec de l'acide sulfurique à 25 0/0, neutralise avec du $(\text{HO})_2\text{Ba}$, filtre le dépôt, lave jusqu'à disparition de la réaction à la ninhydrine, concentre à un litre (12,52 g. d'azote) et traite la solution selon Blanchetière. Après dosage de l'azote aminé selon van Slyke (9,6 g., 68,69 0/0) on répète la précipitation à l'acétone, CO_2 et $(\text{HO})_2\text{Ba}$ encore trois fois tout en contrôlant le degré de précipitation par dosage de l'azote aminé. Le second traitement a donné 4,5 g. d'azote (35,9 0/0), le troisième 1,7 g. (13,57 0/0) et le quatrième 0,4 g. (3,19 0/0). Puis le dernier filtrat est concentré jusqu'à consistance sirupeuse et traité à plusieurs reprises avec de l'alcool éthylique anhydre en le chauffant chaque fois. Après quelque temps de repos dans un exsiccateur il se forme un dépôt, qu'on élimine; le filtrat est additionné d'alcool butylique; l'alcool éthylique, ainsi qu'une partie de l'alcool butylique sont chassés par distillation. On répète cette opération

deux fois. Il ne se forma point de sédiment après refroidissement. Alors la solution fut évaporée à sec et éthérifiée selon Fischer, les esters d'acides aminés furent séparés par distillation dans le vide. Après trois distillations fractionnées on obtient une fraction (3 g.) $E_{b_{11}}$: 72-75°. D'après l'analyse ce n'était pas de l'ester de proline pur. Azote trouvé 3,68 0/0 et 3,77 0/0, calculé 9,79 0/0.

La fraction 72-75° fut saponifiée avec de l'eau et évaporée à sec. Après que la réaction alcaline eut disparue. Après un traitement avec de l'alcool anhydre le résidu donna 0,1 g. de l'acide aminé cristallisé.

Micro-analyse après Dumas : N trouvé 12,60 0/0 et 12,56 0/0, calculé pour proline : 12,17 0/0.

Nous avons obtenu à partir de 100 g. de gélatine après précipitation des acides aminés sous forme de carbamates de baryum 0,1-0,2 g. seulement de proline. Toute la proline avait été évidemment précipitée avec les autres acides aminés.

Conclusions.

1. Non seulement les acides α -aminés, mais aussi la proline et l'oxyproline sont précipités presque quantitativement (97-98 0/0) suivant la méthode de Blanchetière.

2. Les dicétopipérazines, restées en solution après le traitement d'un hydrolysât à l'autoclave selon Blanchetière ne contiennent pas de proline et d'oxyproline.

3. On a pu isoler d'un hydrolysât de gélatine avec l'acide sulfurique à 29 0/0, un pour cent d'une fraction de dicétopipérazines et seulement 0,3 0/0 d'acides aminés non précipités selon Blanchetière qui peuvent être rapportés à la somme de la proline et de l'oxyproline.

4. D'après la teneur en azote aminé et ammoniacal dans l'hydrolysât à l'autoclave de la gélatine (63,93 0/0), et après une hydrolyse complète (81,5 0/0) avec l'acide sulfurique à 25 0/0, l'hydrolysât à l'autoclave devrait contenir près de 17,6 0/0 d'azote et de dicétopipérazines. Après un traitement de cet hydrolysât selon Blanchetière nous n'avons trouvé que 9 0/0 (plus justement 5,34 0/0) d'azote que l'on pourrait attribuer à la fraction dicétopipérazine. Il s'en suit que près de 50-75 0/0 des anhydrides cycliques de la solution avaient été précipités par le procédé de Blanchetière. On peut expliquer ce fait en supposant que ces anhydrides étaient liés à des acides aminés avec des groupes aminés libres, qui forment avec CO_2 et $(\text{HO})_2\text{Ba}$ des carbamates, insolubles dans l'acétone aqueux à 65 0/0.

(Laboratoire Zelinsky pour la Chimie organique
de l'Université de l'Etat de Moscou.)

N° 55. — Recherches sur la structure des dérivés diazoaminés; par M^{lle} Anna WOHL.

(25.11.1937.)

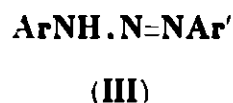
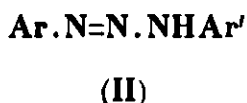
Pour déceler la présence des formes isomères $\text{ArN}=\text{N}-\text{N}(\text{HAr})'$ et $\text{Ar}'\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{HAr})$ dans les dérivés diazoaminés l'auteur fait l'étude spectrale de quelques composés possédant respectivement les radicaux phényle et anisyle d'une part, phényle et naphthyle d'autre part et préparés de différentes manières.

Les composés substitués $\text{ArN}=\text{N}-\text{N}(\text{R})\text{Ar}'$ et $\text{Ar}'\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{R})\text{Ar}$ sont aussi étudiés.

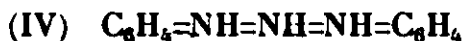
L'influence de la position des radicaux sur le spectre d'absorption s'avère trop faible pour tirer des conclusions sur la structure de ces composés.

Quelques dérivés diazoaminés sont décrits.

La constitution des dérivés diazoaminés (triazènes) a toujours été très discutée. Si l'on considère la réaction qui leur donne naissance, il semble naturel de leur attribuer l'une ou l'autre des formules I ou II :



La première, proposée par Erlenmeyer (1), n'a pas retenu longtemps l'attention des chimistes. La seconde, au contraire, proposée par Kékulé (2), qui fait dériver les diazoaminés du phényltriazène $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}-\text{NH}_2$ a été, par la suite, la plus généralement adoptée. Cependant elle parut bientôt insuffisante, car, dès 1874, Griess (3) constatait qu'on obtient le même composé en condensant le sel de diazonium ArN_2Cl avec l'amine $\text{Ar}'\text{NH}_2$ ou en condensant $\text{Ar}'\text{N}_2\text{Cl}$ avec ArNH_2 . Pour expliquer ce fait il attribua à ces composés une formule symétrique IV. Plus tard Walther (4) proposa une autre formule symétrique V :



D'autre part, certaines réactions des dérivés diazoaminés, en particulier les réactions de coupure (hydrogénation, halogénéation, hydrolyse etc...) ont montré que ces composés réagissaient tantôt comme s'ils avaient la formule (II) tantôt comme s'ils avaient la formule isomère (III), et quelquefois même, comme s'ils constituaient des mélanges des deux formes. Ces phénomènes furent rapprochés des phénomènes de tautométrie déjà connus. Laar (5) imagine que

(1) E. ERLKENMEYER, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1874, 7, 1111.

(2) KÉKULÉ, *Lehrb. d. organ. Chem.*, II, p. 715.

(3) P. GRIESS, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1874, 7, 1618.

(4) R. WALTHER, *J. pr. Ch.*, 1895, 51, 528.

(5) C. LAAR, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1886, 19, 736.

l'atome d'hydrogène oscille entre les deux atomes d'azote liés aux radicaux Ar et Ar'.

Pechmann (6), puis Nölting et Binder (7) adoptent également ce point de vue; toutefois ces derniers auteurs font une exception pour les dérivés N-alcoylés auxquels ils attribuent une formule définie.

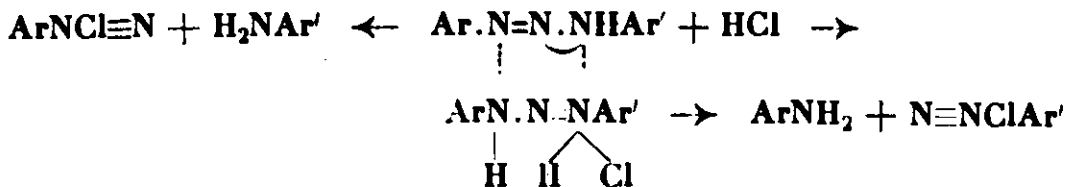
Un certain nombre d'auteurs ont essayé d'expliquer les anomalies réactionnelles des dérivés diazoaminés sans faire appel à l'idée de tautomérie. Goldschmidt et ses élèves (8) croient à une constitution définie du type II, mais ils admettent que ces composés peuvent additionner, par l'intermédiaire de leur double liaison, certaines molécules simples, telles que l'eau par exemple, pour donner des dérivés symétriques du type :



lesquels peuvent ensuite se scinder de deux manières différentes. Ce point de vue est à rapprocher de celui de V. Meyer (9) qui suppose que dans la formation des diazoaminés à partir des sels de diazonium, il se fait intermédiairement un produit d'addition Ar-NH-NCl-NH-Ar' qui perd aisément une molécule d'hydracide selon A ou B. La formation de l'un ou de l'autre isomère dépendant de la nature des radicaux Ar et Ar'.



Dimroth (10), qui avait d'abord cru à un phénomène de tautomérie, trouve une autre explication dans la théorie de la valence partielle; c'est ainsi qu'il représente par exemple la coupure des diazoaminés au moyen de l'acide chlorhydrique par le schéma :



D'autres auteurs admettent la formule de Kékulé mais considèrent séparément le cas des dérivés N-alcoylés et celui des diazoaminés non alcoylés. Dans le premier, la formule du composé considéré résulterait de la réaction même qui lui a donné naissance (la

(6) H. V. PECHMANN, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1895, 28, 874.

(7) NÖLTING et BINDER, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1887, 20, 3004.

(8) H. GOLDSCHMIDT et J. HOLM, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1888, 21, 1016; H. GOLDSCHMIDT et E. MOLINARI, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1888, 21, 2578.

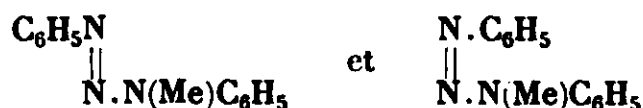
(9) V. MEYER, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1881, 14, 2447.

(10) O. DIMROTH, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1905, 38, 670; O. DIMROTH, M. EBLE et W. GRUHL, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1907, 40, 2800.

copulation de ArN_2Cl avec Ar'NHR doit donner Ar-N=N-N(R)-Ar' , dans le second, la place de la double liaison dépendrait de la nature des radicaux Ar et Ar' .

Meldola et Streatfield (11), par exemple, à la suite d'une étude sur les dérivés méta et para-nitrés des composés diazoaminés situent la double liaison au voisinage du radical para-nitré.

Enfin, il faut citer dans ce bref historique, les travaux plus récents de Mangini et Dejudicibus (12) qui préparent à partir du diazoaminobenzène deux dérivés métalliques isomères auxquels ils attribuent des structures stéréoisomériques déjà proposées par Hantzsch (13) en 1894 :



J'ai pensé qu'une étude systématique et quantitative de l'absorption ultra-violette de ces substances permettrait d'apporter une contribution au problème délicat de leur constitution. Quelques essais ont déjà été faits dans cette voie, parmi lesquels il faut citer ceux de Schmidt et Watts (14) qui inclinent à penser à l'existence de mélanges isomères aussi bien pour les diazoaminés que pour leurs dérivés N-alcoylés. Cependant ces études ont été le plus souvent qualitatives et se prêtent mal à des conclusions sérieuses.

Si l'on considère les deux formules isomères II et III il semble à priori que leurs spectres d'absorption doivent être différents pourvu que les radicaux Ar et Ar' qui exercent leur influence sur le chromophore $-\text{N}=\text{N}-$ soient eux-mêmes suffisamment différents. De plus, il doit être possible de préparer des dérivés N-alcoylés de chacune de ces deux formes ayant respectivement pour formules :



Si au contraire on considère la formule symétrique V l'alcoylation directe doit conduire à un dérivé N-alcoylé de structure Ar-N=N=N-Ar' . On pouvait espérer que le spectre de ce composé se

$\begin{array}{c} | \\ \text{R} \end{array}$ montrerait très différent de celui des dérivés alcoylés précédents (étant donné que le chromophore n'est plus le même) et très vraisemblablement voisin de celui du diazoaminé simple.

J'ai choisi pour ces études des composés diazoaminés possédant

(11) R. MELDOLA et F. STREATFIELD, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1886, 19, 3239.

(12) A. MANGINI et I. DEJUDICIBUS, *Gazz. Chim. Ital.*, 1933, 63, 601.

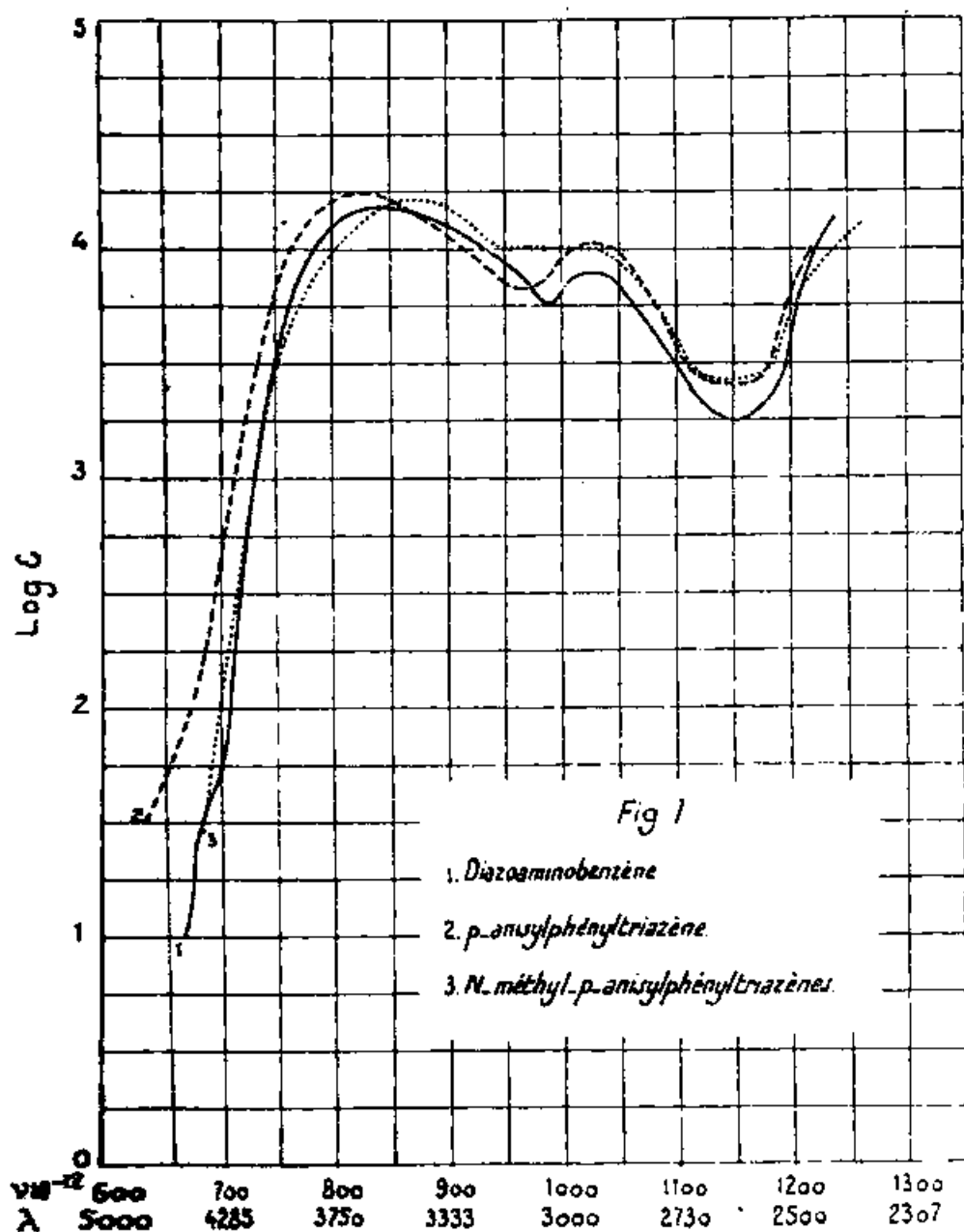
(13) A. HANTZSCH, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1894, 27, 1857.

(14) C. SCHMIDT et C. WATTS, *J. Chem. Soc. London*, 1910, 97, 562.

les radicaux phényle et anisyle d'une part, phényle et naphthyle d'autre part. Ces composés ont été préparés de différentes manières en vue d'obtenir des isomères pouvant être décelés par l'absorption. Dans chaque cas j'ai aussi essayé de préparer deux dérivés N-alcoylés par des copulations (C) et (D) et un troisième par l'alcoylation directe du diazoaminé simple.

1. *p*-Anisylphényltriazène.

Ce corps a été préparé, d'une part par copulation du sel de benzènediazonium avec la *p*-anisidine, d'autre part par copulation du sel de *p*-méthoxybenzènediazonium avec l'aniline enfin par la méthode de Dimroth (15) (condensation de $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \text{N} \\ \parallel \\ \diagdown \text{N} \end{smallmatrix}$ avec $\text{BrMgC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$). Les corps obtenus fondent tous au même point (F. 86°); soumis à l'étude spectrale ils ont donné des courbes d'absorption sensiblement identiques (fig. 1, courbe 2).



Les courbes se composent de trois bandes caractéristiques avec deux maxima aux environs de 3640 Å et 2920 Å ; la comparaison avec la courbe du diazoaminobenzène (fig. 1, courbe 1) montre que la présence de CH_3O - déplace les bandes du côté du visible. Le coefficient d'absorption aux points maxima devient en même temps plus grand. Toutefois l'allure générale de la courbe n'est pas changée.

II. *N*-méthyl-*p*-anisylphényltriazènes.

Les deux triazènes méthylés à l'azote $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{-N=N-N} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N-N} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 \end{smallmatrix}$ obtenus l'un par copulation du sel de *p*-méthoxybenzènediazonium avec la *N*-méthylauiline (F. 57° et l'autre par copulation du sel de benzènediazonium avec la *N*-méthyl-*p*-anisidine (F. 47°) ont une absorption sensiblement identique. Si l'on compare leur courbe d'absorption (fig. 1, courbe 3; à celle du dérivé non méthylé, on voit que l'introduction du méthyle à l'azote semble déplacer la courbe vers l'ultra-violet, le maximum est atténué, il y a un palier qui relie la seconde bande à la première.

Je n'ai pas pu obtenir le dérivé méthylé par méthylation directe.

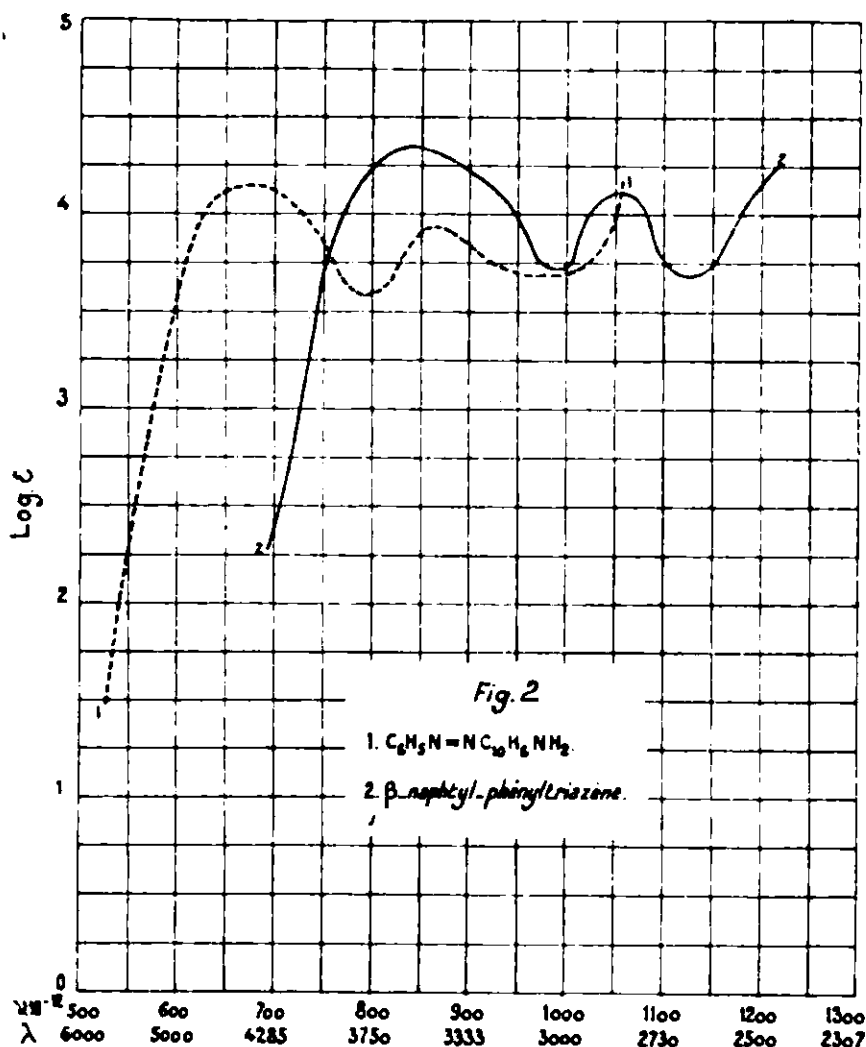
Ces expériences m'ont fait penser que l'influence de CH_3O - n'était pas suffisante pour que les courbes diffèrent assez et permettent de tirer des conclusions au sujet de la structure du groupement triazène. C'est alors que je me suis adressée à la série des triazènes contenant à côté du radical phényle le radical naphthyle

III. β -Naphtylphényltriazène.

Le sel de β -naphthalènediazonium copulé avec l'aniline donne le produit cherché fondant à 150°.

Si, au contraire, on copule le sel de benzènediazonium avec la β -naphtylamine on obtient un aminoazoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{N=NC}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2$, produit rouge fondant à 98°. Son spectre (fig. 2, courbe 1) diffère totalement des spectres des diazoaminés. La branche ascendante de la première bande se trouve dans le visible; dans l'ultra-violet on peut noter deux bandes avec un maximum au voisinage de 3500 Å.

La méthode de Dimroth (condensation du β -naphtylazide avec le bromure de phénylmagnésium) donne le dérivé diazoaminé fondant à 150° en tout semblable au précédent. Leurs courbes d'absorption sont pareilles (fig. 2, courbe 2). Ici encore il y a trois bandes caractéristiques avec deux maxima. Les bandes sont déplacées un peu vers l'ultra-violet par rapport à celles du *p*-anisylphényltriazène.



IV. *N*-méthyl- β -naphtylphényltriazènes.

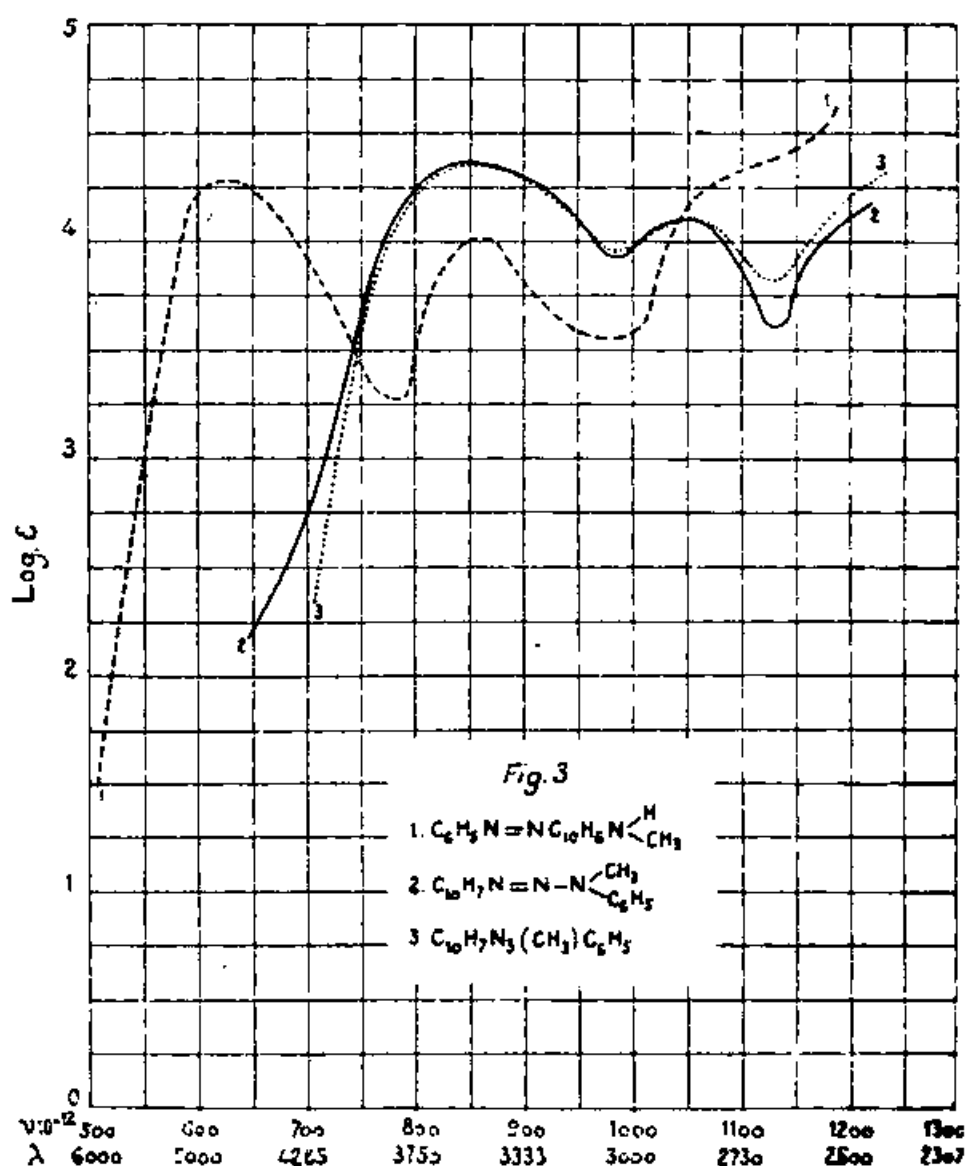
Le sel de benzènediazonium copulé avec la *N*-méthyl- β -naphtylamine donne un aminoazoïque, corps rouge fondant à 83°. Sa courbe d'absorption (fig. 3, courbe 1) rappelle celle du corps non méthylé. La branche ascendante de la première bande est dans le visible. L'ensemble de la courbe est décalé vers le visible par rapport à la courbe du corps non méthylé.

Le sel de β -naphtalènediazonium copulé avec la *N*-méthylaniline donne un triazène fondant à 98°. Sa courbe d'absorption (fig. 3, courbe 2) possède les trois bandes caractéristiques des triazènes et diffère très peu de celle du triazène non méthylé.

J'ai réussi à méthyliser directement le β -naphtylphényltriazène; le corps obtenu fond à 71°-72°. Sa courbe d'absorption (fig. 3, courbe 3) présente les mêmes bandes caractéristiques que celle du corps précédent. Les maxima ont la même intensité, les minima étant un peu moins accentués.

En résumant tout ce qui précède on voit que l'absorption ne diffère pas beaucoup en passant de $Ar-N=N-N\begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \\ Ar \end{smallmatrix}$ à

$\text{Ar}'\text{-N=N-N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{Ar} \end{smallmatrix}$ et par conséquent si les triazènes simples existaient sous deux formes différentes, l'étude de leurs spectres d'absorption ne suffirait pas pour déterminer leur structure. En



effet, de quelque manière que l'on prépare les triazènes, ils ont des courbes d'absorption pratiquement identiques. Il y a cependant une légère différence entre le N-méthyl-β-naphtylphényltriazone obtenu directement par copulation et son isomère préparé par méthylation du β-naphtylphényltriazone. Toutefois, connaissant les difficultés qu'on rencontre pour obtenir ces corps à l'état très pur on ne saurait affirmer que ce soit là l'indice d'une différence de structure.

Remarque : Il est intéressant de noter que dans la préparation du β-naphtylphényltriazone et de son dérivé N-méthylé, il faut copuler respectivement le sel de β-naphtalènediazonium avec l'aniline et la N-méthylaniline, car la copulation inverse donne l'aminazoïque correspondant.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Préparation des triazènes par copulation des sels de diazonium avec les amines.

1 mol. d'amine dissoute dans 1 litre d'acide chlorhydrique à 25 0/0 est traitée à froid par 1,1 mol. de nitrite de sodium dissous dans 500 cm³ d'eau. Après diazotation complète on ajoute petit à petit 1 mol. du chlorhydrate de la base à copuler en solution aqueuse. Quand la réaction est terminée le triazène est précipité par addition d'une solution très concentrée d'acétate de sodium. Après essorage et lavage abondant à l'eau les produits sont recristallisés dans des solvants appropriés.

Comme les produits obtenus de cette manière n'étaient pas toujours assez purs pour l'étude spectrale, j'ai préparé quelques-uns d'entre eux à partir des sels de diazonium solides.

1 mol. d'amine, en solution dans 1 litre d'alcool absolu, est soumise à l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sec ou de l'acide sulfurique jusqu'à réaction fortement acide. On ajoute alors 1,1 mol. de nitrite d'amyle à froid; on laisse reposer, puis on précipite en ajoutant 3 litres d'éther anhydre. Le précipité, lavé à l'éther, décanté, est dissous dans l'eau. Dans cette liqueur on ajoute une solution aqueuse de sel de la base à copuler. La précipitation du triazène se fait au moyen de l'acétate de sodium; après lavage et recristallisation on obtient généralement des produits très purs.

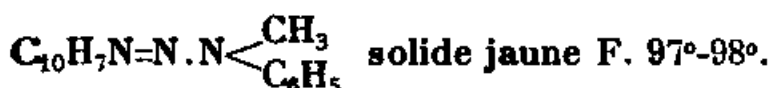
Parmi les corps ainsi préparés, les dérivés méthylés à l'azote n'étaient pas encore signalés.



Dosage d'N. — Trouvé : N 0/0, 17,50. — Calculé pour C₁₄H₁₃N₃O : N 0/0, 17,42.



Dosage d'N. — Trouvé : N 0/0, 17,56. — Calculé pour C₁₄H₁₃N₃O : N 0/0, 17,42.



Dosage d'N. — Trouvé : N 0/0, 16,00. — Calculé pour C₁₇H₁₅N₃ : N 0/0, 16,07.

Préparation par la méthode de Dimroth.

Une solution étherée d'un arylazide (1 mol.) est versée dans le romure d'arylmagnésium préalablement préparé. Le complexe est détruit par une solution glacée de ClNH₄. Un précipité se épose généralement; il est tout de suite essoré, lavé à l'eau et éché.

Les azides qui ont servi à ces préparations étaient obtenus à partir des arylhydrazines correspondantes diazotées par le nitrite de sodium et isolées par entraînement à la vapeur d'eau.

Méthylation du β -naphtylphényltriazène.

Le triazène dissous dans la quantité correspondante de potasse alcoolique est chauffé ensuite au bain-marie avec de l'iodure de méthyle en léger excès. Par addition d'un peu d'eau la solution dépose des cristaux jaune clair qui, après recristallisation de l'éther de pétrole, fondent à 71° - 72° .

Dosage d'N. — Trouvé : N 0/0, 16,12. — Calculé pour $C_{10}H_7N_3(CH_3)C_6H_5$, N 0/0, 16,09.

**N° 56. — Sur les valences du carbone;
par R. TRUCHET.**

(12.12.1937.)

Pour rendre compte des propriétés spéciales des doubles liaisons, l'auteur admet que l'atome de carbone peut exister sous des formes différentes. La forme tétraédrique, la plus stable de toutes, convient uniquement pour les atomes de carbone qui n'ont que des liaisons simples. Chaque fois qu'il y a une double liaison l'atome de carbone prend une forme différente dans laquelle il y a 3 valences analogues à celles qui existent dans le carbone tétraédrique. Le quatrième électron de valence, a un rôle tout à fait différent des 3 précédents. Les trois valences de première espèce sont situées dans un même plan et font entre elles des angles de 120° . Le 4^e électron (électron de seconde espèce) se déplace de part et d'autre du plan ainsi formé et tend à s'accoupler à un ou plusieurs autres électrons de la même espèce en donnant des ensembles électroniques dont la stabilité dépend des conditions de symétrie du système. Cette représentation rend compte des isomères cis-trans, de la facile transformation de ces isomères, des propriétés physiques et chimiques spéciales des carbures éthyléniques. Elle explique simplement les différentes isoméries et réactions anormales signalées avec les dérivés allyliques ainsi que les différents cas d'addition avec les érythroniques. Admettant que l'ensemble de 6 électrons de deuxième espèce qui existe dans le benzène, forme un bloc particulièrement stable (par analogie avec les sous couches électroniques à 6 électrons que l'on trouve dans les atomes) le schéma précédent rend compte des propriétés spéciales des noyaux benzéniques et de la différence qui existe entre le benzène et le cyclo-octatétraène. Les carbures à noyaux condensés peuvent de même être représentés de façon satisfaisante au moyen de cette hypothèse et on peut expliquer les propriétés spéciales des diarylanthracènes ou des rubènes.

La théorie du carbone tétraédrique a permis de représenter les 300.000 corps de la Chimie Organique à partir d'hypothèses particulièrement simples : le carbone possède 4 valences, dirigées de

centre vers les sommets du tétraèdre régulier, toutes identiques entre elles, qui peuvent être saturées, une par une, par d'autres valences issues d'atomes différents. Pour qu'un corps composé soit stable, il faut que toutes les valences de tous ses atomes soient saturées.

Mais les succès remarquables de cette théorie ne doivent pas faire oublier qu'il reste encore à l'heure actuelle un certain nombre de difficultés non résolues et que notre représentation rend difficilement compte des propriétés particulières des liaisons multiples. Si bien, que tous les ans, un grand nombre de mémoires proposent des modifications au schéma classique de la valence, preuve que la solution adoptée est loin d'être parfaite.

Depuis une dizaine d'années un certain nombre de chercheurs ont abordé le problème à partir des théories quantiques et sont parvenus à un certain nombre de résultats intéressants, aussi bien au point de vue qualitatif qu'au point de vue quantitatif. Mais ces théories nécessitent un appareil mathématique compliqué et rendent des calculs fort pénibles qui diminuent considérablement leur intérêt pratique. Je propose ci-après quelques hypothèses simples en accord avec les principaux résultats de la mécanique quantique et qui éclairent d'un jour nouveau un certain nombre de problèmes chimiques déjà anciens.

Il ne fait aucun doute à l'heure actuelle que le carbone possède 4 électrons de valence : la physique et la chimie sont entièrement d'accord sur ce point. Il nous faut donc conserver l'hypothèse du carbone tétravalent mais en l'assouplissant. Nous admettrons donc que l'atome de carbone peut avoir *plusieurs formes* différentes dont les deux principales sont (nous laissons de côté la question acétyléniques) :

1° La forme tétraédrique classique possédant 4 électrons de valence disposés aux 4 sommets d'un tétraèdre régulier. Cette forme ne peut former que de *simples liaisons* avec les atomes voisins. Le couplage des électrons dans une simple liaison telle que C-X a une liberté de révolution par rapport à la droite qui joint le centre des deux atomes. Les atomes liés par une telle liaison peuvent tourner librement l'un par rapport à l'autre autour de l'axe ainsi réalisé. Le couplage électronique se fait de telle manière que les spins des électrons de valence se neutralisent réciproquement. Une telle liaison est donc neutre au point de vue magnétique. Elle est stable (électrons peu mobiles ou ce qui revient au même, aux électrons éloignés les uns des autres), ce qui rend compte de la position des bandes d'absorption dans l'ultra-violet in.

2° Une forme plane qui intervient dans tous les cas que nous rencontrons actuellement avec des doubles liaisons. Cette forme possède trois valences qui sont de même nature exactement que les valences de la forme précédente (valence de première espèce). Ces 3 valences sont situées dans un même plan (que j'appellerai le plan de l'atome de carbone) et font entre elles un angle de 120° .

3° L'électron de valence joue un rôle tout à fait différent des

trois premiers. Il est mobile de part et d'autre du plan de l'atome de carbone. Il tend à s'associer (à se conpler) à 1 ou plusieurs autres électrons de même nature (et rien qu'à ceux-là) par une liaison de nature nouvelle où il n'y a pas saturation complète des spins et dans laquelle les électrons ne sont pas tenus aussi rigoureusement que dans les liaisons de première espèce. Le couple (ou les essais) ainsi réalisé à une stabilité qui dépend du degré de symétrie du système. J'appellerai de tels électrons des électrons de deuxième espèce.

L'étude de l'éthylène va nous montrer que le schéma ainsi réalisé est en accord avec la chimie. En effet, l'étude expérimentale de ce carbure indique seulement :

a) Qu'il existe une chaîne de 2 atomes de carbone ;

b) Que chacun d'eux porte 2 atomes d'hydrogène, car, par le chlore, on obtient le dérivé dichloré symétrique $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}_2\text{Cl}$.

Donc la chimie nous fixe sur 3 valences seulement pour chaque atome de carbone, mais elle ne nous dit rien de net pour la quatrième, si ce n'est qu'elle est d'un caractère particulier : qu'elle s'ouvre facilement en fixant des atomes d'hydrogène, d'halogène ou des molécules entières (HCl , HBr , HI , etc...).

Or, la théorie classique pose *a priori* que cette valence n'a rien de spécial et qu'au contraire chacun des 2 atomes de carbone possède 2 valences identiques d'où le schéma $\text{CH}_2=\text{CH}_2$.



Fig. 1

Avec la nouvelle hypothèse, les 2 atomes de carbone ont la forme plane (fig. 1), ils sont unis par une valence de première espèce, les deux autres valences de première espèce de chaque carbone étant saturées par les atomes d'hydrogène. La liaison C-C ainsi réalisée est une liaison de caractère tout à fait normal ; donc les 2 atomes de carbone peuvent pivoter l'un par rapport à l'autre en tournant autour de l'axe C-C. Mais il existe dans la molécule une liaison supplémentaire provenant des électrons de deuxième espèce. Par suite de la réaction de ces 2 électrons l'un sur l'autre, l'énergie potentielle E du système varie avec l'angle des plans des 2 carbones et elle passe par 2 minima lorsque ces 2 plans sont confondus (angle de 0° ou de 180°) (fig. 2). Dans le cas de l'éthylène ces deux positions stables ne présentent aucune différence entre elles, elles sont donc indiscernables. Mais dans le cas du dichloro-1.2-éthylène $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, les 2 valeurs de l'énergie correspondant aux angles de 0° et de 180° , ne sont pas les mêmes (fig. 3). Il existe donc 2 états différents pour la molécule, que l'on peut isoler par conséquent, sous deux formes cis et trans. En résumé les électrons de deuxième espèce jouent le rôle d'un verrou qui bloque les plans des deux atomes de carbone et les maintient confondus, ou si l'on veut une autre image, de ressorts qui ramèn-

nent les plans de 2 carbones l'un sur l'autre, lorsqu'ils ont été écartés de leur position d'équilibre par le choc d'une autre molécule on tonte autre raison.

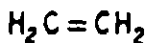
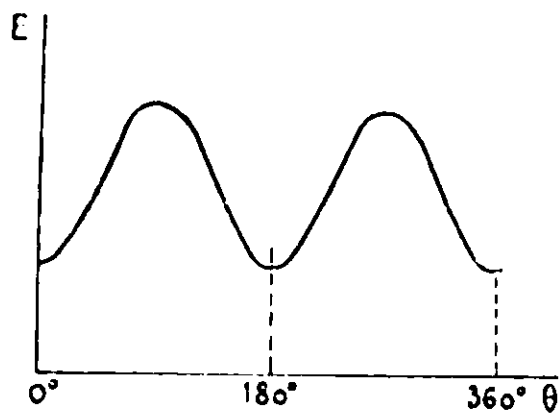


Fig. 2

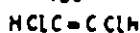
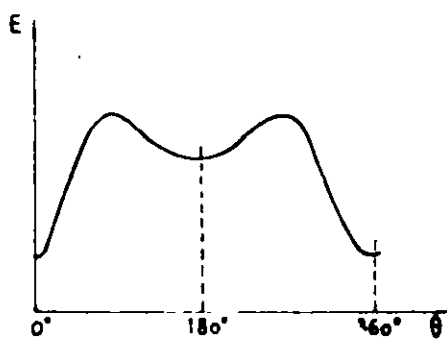


Fig. 3

Avantages de cette représentation.

1° Rien n'est changé en ce qui concerne les corps saturés.

2° La représentation des éthyléniques est en accord avec les résultats de la mécanique quantique (cas de l'oxygène).

3° Le couple d'électrons de 2° espèce n'est pas aussi énergiquement lié à l'ensemble de la molécule que les électrons de la première espèce. Il suffit donc d'actions relativement peu énergiques pour le faire entrer en vibration : l'absorption des éthyléniques se produit dans le proche ultraviolet. De plus les 2 électrons de 2° espèce jouent dans ces molécules un rôle analogue au rôle que jouent les électrons de valence dans les atomes. Le spectre d'absorption de la molécule d'éthylène doit donc être comparable au spectre des atomes alcalino-terreux, compte tenu de ce que le spectre de la molécule est compliqué par suite de la superposition des phénomènes de vibration et de vibration rotation au phénomène électronique.

4° La force qui relie les deux atomes de carbone dans un éthylénique est la somme de deux termes, l'un dû à la liaison de première espèce, l'autre dû à la liaison de seconde espèce. Cette force est donc plus grande que celle qui existe entre 2 atomes de carbone dans les dérivés saturés. Par conséquent, les noyaux de ces atomes doivent être plus rapprochés chez les éthyléniques que chez les saturés, ce que l'expérience vérifie ($1 \text{ \AA } 36$ au lieu de $1 \text{ \AA } 50$). De plus, la fréquence des vibrations de valence doit être plus grande chez les éthyléniques que chez les saturés, ce qui est en accord avec les résultats donnés par l'effet Raman (1600 cm^{-1} au lieu de 1440 cm^{-1}).

5° Nous avons indiqué que la liaison de 2° espèce se faisait avec une neutralisation incomplète des spins électroniques. La double liaison éthylénique comporte donc un moment magnétique perma-

nent ; le paramagnétisme dû à ce moment magnétique doit masquer au moins partiellement le diamagnétisme du reste de la molécule. C'est ce que l'expérience vérifie.

6° Nous avons indiqué plus haut l'existence des isomères cis trans et l'étude faite à propos du dichloro-1.2-éthylène permet de comprendre la facile isomérisation que subissent ces corps. La libre rotation autour de la droite C-C n'est en effet empêchée que par le couplage des électrons de seconde espèce, couplage qui ne met en jeu qu'une petite quantité d'énergie.

7° Les propriétés chimiques spéciales des dérivés éthyléniques sont dues à des électrons de 2^e espèce qui, faiblement liés au reste de la molécule, réagissent facilement, le carbone reprenant sa forme la plus stable, tétraédrique. On comprend donc que la double liaison soit un point faible de la molécule sur lequel se porte de préférence l'action des réactifs quoique la force qui s'exerce entre les atomes doublement liés soit plus grande que celle qui s'exerce entre deux atomes unis par une simple liaison. Dans l'addition d'une molécule sur certains éthyléniques, il peut se former des isomères optiques. C'est le cas par exemple dans l'oxydation de l'acide maléique par le permanganate, où il se forme des acides tartriques. Avec le schéma proposé, l'isomère qui prendra naissance dépend essentiellement des conditions dans lesquelles on opère. Rien ne permet de prévoir qu'il se formera un des isomères plutôt que l'autre. Tout dépendra du champ de force s'exerçant sur la molécule.

Or, la forme du champ moléculaire variera avec la disposition des molécules du solvant autour de la molécule qui réagit et avec les positions relatives du catalyseur et des corps réagissant. De très faibles influences modifieront donc le résultat obtenu, conclusion qui est en accord avec les phénomènes expérimentaux.

Réactions et isomérisations des éthyléniques.

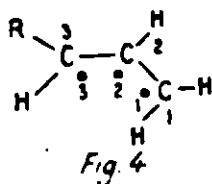
Depuis un certain nombre d'années de nombreuses théories ont été proposées pour expliquer soit les isomérisations, soit les réactions anormales des éthyléniques (Ingold-Prévost et Kirmann). Toutes ces théories supposent des déplacements de charges électriques qui se conçoivent fort bien avec le schéma proposé puisque les électrons de seconde espèce ne sont pas rigidement liés à l'intérieur de la molécule. Donc, toutes ces explications s'intègrent dans la nouvelle théorie et gardent leur valeur explicative.

De plus, on peut rendre compte d'un certain nombre de phénomènes sans être obligé de passer par une théorie ionique. Les raisons données pour justifier l'emploi des ions en chimie organique ne sont pas absolument convaincantes dans le cas général. Il existe contre cette hypothèse un point capital : l'absence de conductibilité pour la très grande majorité des corps organiques, complétée par le fait que la plupart des réactions se font dans des milieux dont la constante diélectrique est faible et qui n'ont par conséquent qu'un faible pouvoir ionisant. On a invoqué quelquefois

l'existence de moments électriques permanents qui indiquent l'existence réelle de charges électriques localisées dans des molécules. Il ne faut pas conclure de là à une ionisation possible, car des molécules minérales telles que l'anhydride sulfureux SO_2 sont douées d'un moment électrique permanent et ne sont jamais dissociées en ions.

Or, on peut dans certains cas envisager une théorie des réactions faisant intervenir des radicaux libres à la place des ions. L'existence de ces radicaux libres a été mise en évidence ces dernières années dans un grand nombre de réactions organiques. On peut donc généraliser cette observation et admettre que la plupart des réactions organiques se font par l'intermédiaire de tels radicaux.

Considérons le cas de l'isomérisie allylique. Le dérivé bromé $\text{RCH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$ réagit par l'intermédiaire du radical $\text{RCH}=\text{CH}\dot{\text{C}}\text{H}_2$, dans lequel le dernier des atomes de carbone est devenu un atome de carbone de forme plane, possédant 3 valences de première espèce et un électron de seconde espèce (celui qui le reliait à



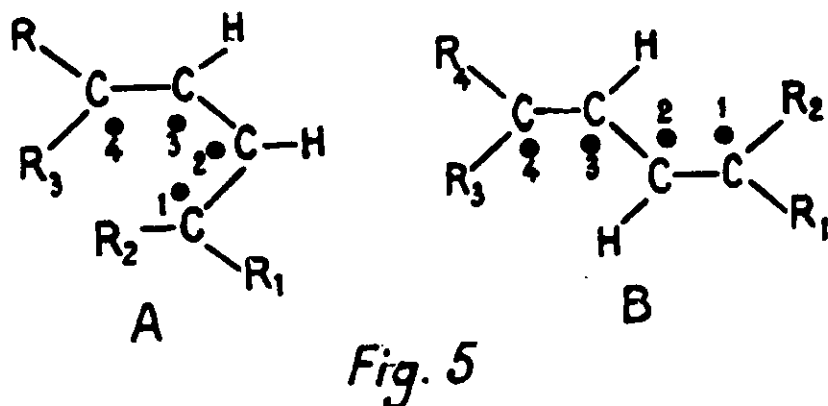
l'atome de brome). La molécule prend donc la forme de la figure 4 dans laquelle les traits représentent les valences de première espèce, les points des électrons de seconde espèce. Quand un radical R' monovalent réagit sur le radical ainsi formé, il peut se mettre sur l'atome de carbone 1 qui reprendra la forme tétraédrique à 4 valences de première espèce. Il reste alors sur chacun des carbones 2 et 3, un électron de seconde espèce qui se couplent en redonnant une double liaison; la réaction est normale il se forme $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{R}'$. Le radical R' peut aussi se fixer sur l'atome de carbone 3 qui reprendra la forme tétraédrique pendant que les électrons de seconde espèce qui sont sur les atomes de carbone 1 et 2 se coupleront en donnant une double liaison entre ces atomes de carbone. La réaction est anormale: le bromure $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$ donne le dérivé $\text{R}'>\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Mais le radical R' ne peut se mettre sur l'atome de carbone, 2 car il resterait, sur les carbones 1 et 3, deux électrons de seconde espèce trop éloignés l'un de l'autre pour se coupler: le système ainsi réalisé serait un biradical, particulièrement instable, que l'on ne peut donc isoler. On retrouve donc ainsi tous les phénomènes de l'isomérisie allylique.

Nous laisserons de côté, pour cette fois-ci, les dérivés alléniques qui seront traités avec les acétyléniques et nous passons aux carbures érythréniques.

Dans ces corps, la molécule est plane et peut avoir deux formes

(fig. 5). En effet, les carbones 2 et 3 qui ont la forme plane, sont unis par une valence de première espèce. Mais il existe sur chacun



d'eux un électron de 2^e espèce. Ces 2 électrons, déjà couplés par ailleurs, aux électrons de seconde espèce 1 et 4 vont réagir l'un sur l'autre : par suite de ce nouveau couplage, les plans des carbones 2 et 3 vont avoir tendance à se confondre. D'où les 2 formes A et B indiquées sur la figure 5. La nouvelle théorie se différencie donc de la théorie classique en admettant deux positions privilégiées, au lieu d'une libre rotation autour de la liaison 2-3. Donc on prévoit un nombre d'isomères plus grand encore qu'avec la théorie classique (2³ ici au lieu de 2²). Or, l'expérience a montré que l'on ne connaissait pas, loin de là, tous les isomères que la théorie classique permettait de prévoir, au point que certains se sont demandé si ces isomères étaient réellement possibles.

Pour rendre compte de ce fait expérimental, il nous faut admettre que le couplage supplémentaire qui se produit entre les électrons 2 et 3 a pour effet de diminuer les couplages 1.2 et 3.4 et ne met lui-même en jeu qu'une petite quantité d'énergie; les électrons de seconde espèce n'opposent donc qu'une faible résistance à la libre rotation autour des valences de 1^{re} espèce qui relient les carbones 1 et 2, 2 et 3, 3 et 4. La transformation entre les différents isomères possibles est donc extrêmement facile : on ne peut songer à isoler ces isomères dans les conditions normales. Cette conclusion est valable, non seulement pour l'isomérisation supplémentaire que prévoit la nouvelle théorie (autour de C₂-C₃) mais encore pour les isomérisations cis-trans classiques autour des liaisons C₁-C₂ et C₃-C₄. D'où l'absence déjà signalée des isomères cis-trans correspondants (1).

La faible énergie de couplage des électrons de seconde espèce entraîne une liaison très lâche, tout au moins pour certains d'entre eux, et rend compte du déplacement des bandes d'absorption vers le visible qu'on observe en passant des éthyléniques à ces dérivés, ainsi que leur très grande activité chimique.

La fixation de 2 atomes de chlore ou de 2 atomes d'hydrogène sur le système non saturé ainsi réalisé est impossible en position 1-3 ou 2-4 parce qu'il resterait alors dans la molécule 2 électrons de seconde espèce (2.4 ou 1,3) séparés par un atome de carbone, et qui

(1) Voir GRIGNARD, *Traité de Chimie Organique*, t. 1, p. 1037.

ar conséquent ne pourraient se coupler. La molécule serait un radical particulièrement instable.

En revanche, la fixation est possible en 1-2, en 3-4 ou enfin en 4-4 parce que, dans chaque cas, les 2 électrons de seconde espèce qui restent après le phénomène d'addition sont situés sur des atomes de carbone voisins et peuvent par conséquent se coupler en donnant une double liaison. On retrouve donc ainsi facilement à la fois les additions normales et les additions suivant les règles de Hückel.

Le noyau benzénique.

La représentation du benzène dans la nouvelle théorie est particulièrement symétrique. 6 atomes de carbone plans formant un hexagone régulier. Les 6 électrons de seconde espèce forment un essaim d'une très grande stabilité qui gravite de part et d'autre du plan du noyau. Cet ensemble de 6 électrons est extrêmement différent du groupe de 4 électrons des érythéniques. La stabilité de cette couche électronique doit être rapprochée de celle que l'on observe dans les noyaux atomiques pour les sous-couches *p*. Ici comme dans les atomes, la couche entière est neutre au point de vue magnétique : la molécule du benzène se distingue donc énormément à ce point de vue des dérivés polyéthyléniques.

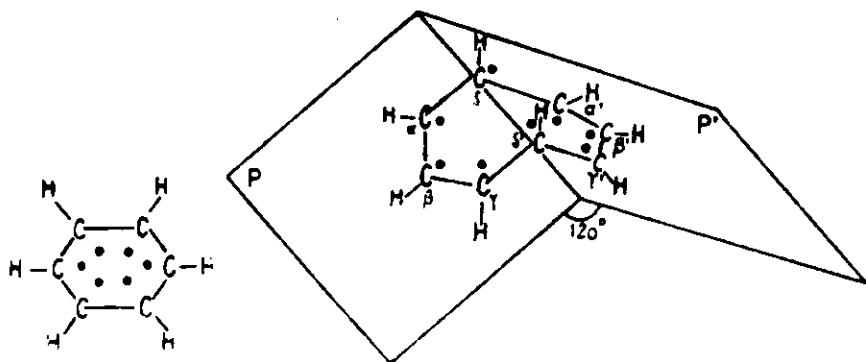
Nous aurons plusieurs fois à indiquer des analogies qui existent entre certains essaims moléculaires très stables à 6, 10 et 14 électrons et les sous-couches *p*, *d*, *f*, à 6, 10 et 14 électrons qui existent dans les noyaux atomiques.

Dans l'essaim électronique en question, on ne peut plus dire que chaque électron est lié rigidement à un atome. L'ensemble forme un bloc rigide qui donne à la molécule sa physionomie particulière. Si l'on emploie une terminologie courante à l'heure actuelle, nous dirons qu'il se produit un phénomène de résonance entre les électrons de seconde espèce du benzène.

L'existence de cet essaim électronique explique les propriétés particulières du noyau benzénique ; on ne peut plus parler de doubles liaisons à l'intérieur de ce noyau, mais 2 atomes voisins sont unis par des forces provenant à la fois d'une simple liaison et de la résonance des électrons secondaires dans l'essaim électronique. On comprend que la distance séparant ces deux atomes de carbone soit plus petite que celle qui sépare deux atomes de carbone dans une liaison simple et que certains phénomènes vibratoires (effet Raman) ressemblent à ceux que l'on observe avec les molécules à liaisons simples.

À ce point de vue chimique, la stabilité de l'ensemble des électrons de seconde espèce explique l'absence des propriétés d'addition. Si l'on arrive à rompre cet ensemble, on retombe sur un composé comportant plusieurs doubles liaisons : dans l'hydrogénation du benzène, dès que l'on a fixé 2 atomes d'hydrogène, la symétrie de l'ensemble est rompue. La molécule ne comporte plus que des atomes de carbone de 2^e espèce avec 4 électrons secondaires : elle est donc analogue à une molécule érythénique.

Le schéma rend compte facilement de l'énorme différence qui existe entre le benzène et le cyclooctatétrène de Willstaeter. La seule forme possible pour cette dernière molécule, en accord avec les hypothèses proposées, est formée de 2 tronçons plans faisant un dièdre de 120° . Dans chaque plan P et P', trois atomes de carbone α β γ et α' β' γ' ont leurs plans des valences principaux confondus, les deux autres atomes de carbone δ et δ' ont au contraire le plan des valences principaux perpendiculaire aux plans précédents.



Nous avons donc dans chaque plan P et P', 3 électrons et les 2 groupes ainsi formés sont associés l'un à l'autre par l'intermédiaire des électrons δ et δ' . L'ensemble électronique ainsi réalisé ne possède pas la même homogénéité que l'essaim du noyau benzénique. Les phénomènes de résonance qui se produisent avec le maximum d'efficacité quand les plans des valences de 1^{re} espèce sont confondus, ne peuvent jouer qu'un rôle secondaire dans cette molécule. L'ensemble, loin de présenter la stabilité du noyau benzénique, manifestera au contraire une instabilité élevée puisqu'il se décompose en 3 groupes instables et qui n'ont pas des actions concordantes : α β γ — α' β' γ' — δ δ' .

Cas de plusieurs noyaux benzéniques.

Nous envisagerons d'abord l'hexaphénylthane et les produits de décomposition qui en résultent : les radicaux triphénylméthyles, pour exposer certains résultats obtenus à l'aide de la mécanique quantique auxquels nous ferons fréquemment allusion.

Dans la molécule d'hexaphénylthane $(C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3$ les 2 carbones centraux ont la forme tétraédrique, donc, les radicaux phényles C_6H_5 , qui sont fixés au sommet de ces tétraèdres, ne peuvent pas avoir leurs plans confondus.

Dans le radical triphénylméthyl $C(C_6H_5)_3$, l'atome de carbone central prend la forme plane, les 3 noyaux benzéniques viennent se placer sur le plan de l'atome central dans des conditions qui favorisent la résonance entre les 3 essaims correspondants. L'électron de seconde espèce du carbone central entre en résonance avec les essaims benzéniques, l'ensemble présente une certaine stabilité.

Dans le passage de l'hexaphénylthane au triphénylméthyl, il se produit un dégagement d'énergie qui est dû à ce que les plans des noyaux benzéniques viennent se confondre. L'électron supplémen-

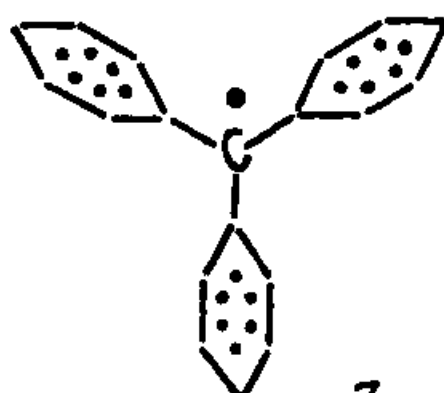


Fig. 7

taire de seconde espèce du carbone central n'est que faiblement lié. Il entre par conséquent facilement en vibration et en réaction : on retrouve ainsi la coloration des radicaux correspondants (absorption de lumière visible, de fréquence relativement faible), le paramagnétisme dû à l'électron de seconde espèce qui n'est pas couplé, la grande réactivité chimique manifestée par ces radicaux.

Dans toutes les molécules où il existe un ou plusieurs noyaux benzéniques, nous observons des phénomènes de résonance analogues à ceux qui viennent d'être décrits : les plans des noyaux tendront à se confondre.

Les systèmes à plusieurs noyaux condensés se prêtent à un certain nombre d'observations intéressantes. Le naphthalène comporte 2 noyaux à 6 atomes accolés l'un à l'autre par 2 atomes communs et tous les 2 dans le même plan. L'ensemble possède 10 électrons de seconde espèce, placés dans des conditions qui facilitent leur résonance. Nous aurons donc un essaim à 10 électrons stable (analogue aux sous-couches *d* des atomes). Cet ensemble stable peut pourtant être décomposé sous l'action de certains réactifs en 2 parties : un essaim à 6 électrons (noyau benzénique de très grande stabilité) et un autre à 4 électrons de stabilité beaucoup plus faible, d'où les propriétés d'addition bien connues du naphthalène et les propriétés d'oxydation qui portent d'abord sur ce 2^e essaim.

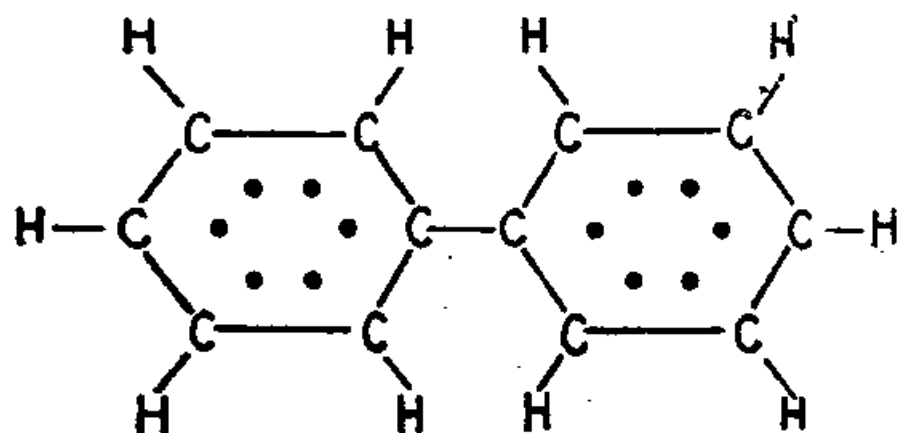


Fig. 8

L'anthracène est formé de 3 cycles à 6 atomes situés dans un même plan, donc dans des conditions qui favorisent encore la résonance des électrons de seconde espèce. L'ensemble forme un système stable à 14 électrons, à symétrie élevée (analogue aux sous-couches *f* des atomes). Cet ensemble peut se décomposer de 2 façons différentes :

1° D'abord en 2 essaims benzéniques accolés par l'intermédiaire de 2 atomes plans ayant chacun un électron de seconde espèce. Ces 2 électrons de seconde espèce vont entrer en résonance en donnant un couple électronique d'assez faible stabilité et pouvant, par conséquent, facilement entrer en réaction. On comprend ainsi les propriétés d'addition que manifestent les carbones en méso. Dans ces phénomènes d'addition les 2 noyaux benzéniques restent dans le même plan et par conséquent restent en résonance ;

2° L'ensemble des 14 électrons peut se décomposer en un système en 10 électrons (noyau de la naphthaline) et un système à 4 électrons doué d'une plus grande mobilité et sur lesquels vont se porter les propriétés d'addition. On comprend donc que l'addition d'hydrogène sur l'anthracène donne d'abord un dérivé dihydrogéné en 9-10 puis un dérivé tétrahydrogéné en 1.2.3.4.

Le schéma proposé rend compte aussi des différentes synthèses de l'anthracène. Dans l'action du tétrabromure d'acétylène sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium, il y a liaison des deux noyaux benzéniques par l'intermédiaire de la chaîne grasse, avec transformation de la liaison de 1^{re} espèce C-C de celle-ci en une liaison de seconde espèce, les atomes de carbone prenant la forme plane. Dans les synthèses à partir de l'antraquinone et du dihydruure d'anthracène, les 2 atomes de carbone centraux ont tendance à perdre chacun un atome d'hydrogène pour prendre la forme plane, qui permet la résonance d'un nouveau couple d'électrons avec les 2 essaims benzéniques.

Donc, la formule que nous proposons est intermédiaire entre la formule à pont d'une part et la formule orthoquinonique d'autre part. Elle montre que l'anthracène doit presque être considéré comme un biradical, la liaison de 2^e espèce qui existe entre les carbones en méso étant excessivement lâche.

Le remplacement des hydrogènes situés sur ces carbones par 2 groupements phényl C_6H_5 diminue encore la solidité de cette liaison centrale : chacun des atomes de carbone 9 ou 10 est alors semblable à l'atome de carbone du triphénylméthyle. On comprend que, dans ces conditions, la molécule manifeste des propriétés nouvelles. En particulier cette molécule donne très facilement un peroxyde par fixation d'oxygène. Les carbones en méso reviennent dans cette transformation à la forme tétraédrique. Donc, les plans des noyaux benzéniques cessent d'être confondus, phénomène qui nécessite une absorption d'énergie. La molécule va tendre à revenir à la forme plane. C'est dire que l'oxygène est faiblement lié et qu'on peut le séparer sous diverses influences. On comprend par conséquent les phénomènes d'oxydation réversible qui ont été mis en évidence sur ces corps par M. Dufraisse et ses collaborateurs.

Le cas des rubènes est exactement comparable au cas précédent

puisqu'on passe de l'un à l'autre par l'adjonction d'un cycle supplémentaire. Devront donc manifester les phénomènes d'oxydation réversible les molécules possédant un couple d'électrons de seconde espèce associés à un certain nombre d'essaims benzéniques et tel que la transformation des carbones correspondant en carbone tétraédrique détruise la résonance qui existait auparavant. Toute cause qui diminue cette résonance doit par conséquent diminuer aussi la réversibilité du phénomène.

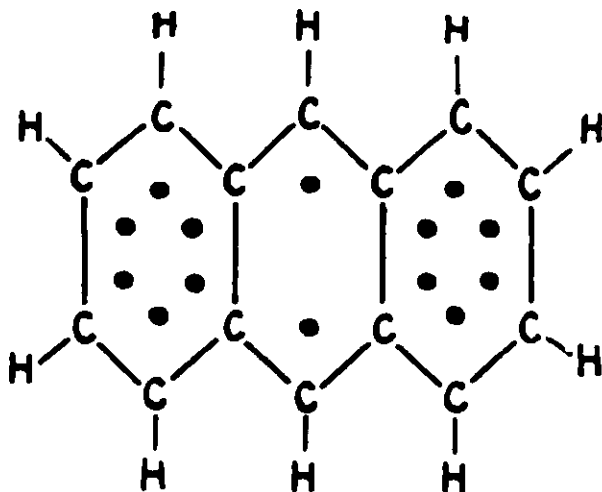


Fig. 9

Le phénanthrène comporte aussi 3 noyaux à 6 atomes accolés l'un à l'autre avec 14 électrons de seconde espèce, mais la symétrie du système est très différente de ce qu'elle est dans l'anthracène. On peut décomposer encore ce système à 14 électrons en 2 noyaux benzéniques à 6 électrons et un couple. Le couple électronique est porté par deux atomes voisins et par conséquent forme une véritable double liaison. On rend compte ainsi des propriétés spéciales que manifestent les 2 carbones 9-10 du phénanthrène.

(Laboratoire de Chimie organique de la Faculté
des Sciences de Bordeaux.)

N° 57. — La question de la synthèse asymétrique; par René BOUSSET.

(27.12.1937.)

Rappeler les principaux types d'essais physiques et chimiques présentés comme « synthèses asymétriques ».

Marquer la différence essentielle entre le dédoublement des racémiques et la synthèse asymétrique.

Exprimer la relation nécessaire entre les rendements matériel et optique d'une opération pour qu'on la puisse reconnaître comme « synthèse asymétrique ».

— Tels sont les buts de cet exposé relatif à une question qui, depuis Pasteur qui la conçut clairement, fut sans cesse éludée mais non pas résolue.

Depuis les découvertes de Pasteur, on admet que, pour qu'une substance à l'état fluide possède l'activité optique, il faut que certaines au moins des molécules qui la constituent soient dissymétriques : ces molécules sont telles que leur image dans un miroir plan ne leur soit pas superposable ; elles ne possèdent donc ni centre ni plan de symétrie.

Or les schémas par lesquels nous représentons les molécules — leurs formules — qui sont un bref résumé de leurs propriétés les plus évidentes, sont tels précisément que cette dissymétrie peut également s'y lire. A tout corps chimiquement pur et optiquement actif correspond une formule qui, vue dans l'espace, forme un édifice dissymétrique, non superposable à son image dans un miroir plan. C'est le plus remarquable argument que nous possédions de la validité de nos formules, de la « correspondance » qui existe entre elles et les molécules réelles.

Un corps pur et actif existe sous deux formes optiques, (dont les deux formules seront ces deux images non superposables) qu'on nomme inverses optiques et qui ont physiquement et chimiquement des propriétés identiques, sauf à l'égard des énergies et des substances elles-mêmes dissymétriques. Notamment l'un des inverses fera dévier à droite, d'un certain angle, le plan de vibration de la lumière polarisée rectilignement, et l'autre à gauche, du même angle. Nous nommons le premier corps, dextrogyre ou droit ; le second, lévogyre ou gauche.

Un mélange à masses égales des deux inverses n'a plus d'activité optique : c'est le racémique.

Soit donc un corps pur, susceptible d'activité optique. Si nous savons en faire la synthèse totale en partant des éléments : C, H, O, par exemple, nous obtiendrons nécessairement le racémique car, n'ayant fait intervenir aucun élément de dissymétrie, aucune raison ne favorisera la formation de l'un des inverses.

Nous savons d'autre part scinder ce racémique en ses deux constituants : cette opération est le dédoublement du racémique qui est un fractionnement spécial. Jusqu'à ces dernières années on ne connaissait que les trois méthodes de dédoublement découvertes par Pasteur, et des procédés directement dérivés de ces méthodes. Une autre méthode, qui présente un certain intérêt, exclusivement théorique d'ailleurs, fut récemment indiqué par Kuhn.

Méthodes de Pasteur. — I. Nous combinons le racémique D^+ et G^- avec un réactif actif, gauche par exemple que nous désignerons par A^- . Le produit formé est un mélange de deux corps $D^+ A^-$ et $G^- A^-$ qui ne sont plus inverses optiques l'un de l'autre. Ce sont des isomères au sens ordinaire du mot et notamment, s'ils ont des propriétés voisines, elles ne sont plus identiques, ce qui permet le fractionnement. Par exemple $D^+ A^-$ est moins soluble que $G^- A^-$, et par cristallisation pourra en être séparé. Il suffira ensuite, les deux corps étant isolés, de régénérer D (de DA) et G (de GA). Une variante de cette méthode consiste à faire réagir partiellement A sur le racémique. A l'égard de ce réactif A^- actif, il se peut que la vitesse de réaction de D soit différente de celle de G et, l'action étant partielle, on aura enrichi la partie combinée en l'un des

inversés, tandis que la partie non attaquée se sera enrichie en l'autre.

II. On peut cultiver des organismes inférieurs tels que des bactéries sur une solution de racémique : ces organismes vivants consommeront avec prédilection l'un des inverses et laisseront l'autre à l'expérimentateur.

III. Si l'on fait cristalliser une solution inactive, généralement on obtient des cristaux racémiques. Mais parfois, certaines conditions de température notamment étant respectées, il se forme des cristaux droits, et des cristaux gauches. Ces cristaux se déposent en quantités égales, et si à un instant de la cristallisation, on recueille tout le solide pour le remettre en solution, cette solution d'une part, les eaux-mères d'autre part, seraient inactives.

Mais ces cristaux droits et gauches peuvent être triés, car ils peuvent être distingués par certains caractères cristalographiques : ils ne sont pas identiques à la vue de l'observateur. Les cristaux droits sont l'image non superposable des cristaux gauches.

Remarquons que les trois méthodes de Pasteur ont recours à une intervention « vitale ». Dans la troisième, il a fallu le choix de l'opérateur pour reconnaître et séparer les cristaux ; dans la seconde, l'affinité spécifique des bactéries pour l'un des antipodes ; dans la première, le réactif est issu d'un organisme vivant, à moins qu'il ne provienne déjà de l'application de l'une de ces méthodes, et par conséquent qu'il n'ait exigé l'intervention du facteur « vie ».

Méthode de Kuhn. — Elle utilise la décomposition photochimique sélective de l'un des isomères optiques sous l'action de la lumière polarisée circulaire.

Les molécules droites n'ont pas le même coefficient d'absorption que les gauches, pour la lumière circulaire droite par exemple. Cette absorption inégale conduit à une décomposition photochimique d'inégale vitesse pour les deux sortes de molécules. En exposant donc certains racémiques susceptibles d'être décomposés par une lumière monochromatique, à l'action de cette lumière polarisée circulairement, et pendant un temps limité, on obtiendra un produit devenu actif par prédominance de l'un des constituants. La lumière circulaire inverse donnera un produit d'activité contraire.

Les méthodes de Pasteur offrent une grande généralité dans leur application. Celle de Kuhn se présente sous un autre aspect ; les rendements en sont très faibles, et son domaine d'applicabilité est extrêmement restreint, car les corps susceptibles d'une telle décomposition dissymétrique doivent réunir un faisceau de propriétés qui semble actuellement exceptionnel. Seulement cette méthode semble indiquer qu'il est possible d'obtenir un corps actif sans avoir recours à l'influence vitale.

Mais contrairement à la présentation qui fut faite des expériences de Kuhn, elles ne constituent nullement des « synthèses symétriques ».

Afin de mieux préciser la différence de principe entre dédoublement de racémique et synthèse asymétrique, il nous faut préalablement rappeler quelques faits d'expérience.

Racémisation. — Une substance chimique active peut perdre son pouvoir rotatoire sous l'influence d'agents variés, par élévation de température, action des acides ou des bases, etc. Si la substance était droite, certaines molécules droites sont finalement devenues gauches, jusqu'à ce que le racémique soit atteint. C'est un fait banal, mais ce qu'il faut remarquer, c'est que cette transposition d'une forme dans une autre ne dépasse jamais la composition racémique du mélange; en prolongeant l'action de l'agent racémisant, on n'obtient jamais l'inverse optique du corps initial.

Activité maximum ou limite. — Une solution sursaturée de racémique donne par cristallisation, un dépôt qui, pris dans son ensemble est racémique, ainsi que les eaux mères. Mais une solution active, par cristallisations répétées, donne deux phases (cristaux et eaux mères) dont l'une au moins est de plus en plus active. Après un certain nombre d'opérations, les dépôts auront atteint un maximum d'activité que de nouvelles cristallisations dans le même solvant ou dans d'autres ne modifieront plus.

Si d'autre part nous préparons le même corps actif — par exemple le dérivé d'une substance active naturelle — par des procédés différents, les produits obtenus atteindront après un certain nombre de fractionnements de purification, la même activité optique (en valeur absolue). Il nous semble donc qu'expérimentalement, on peut faire correspondre à chaque individu chimique actif, un pouvoir rotatoire maximum. Il est probable que ce pouvoir rotatoire maximum soit rarement atteint, et que la plupart des nombres donnés dans la littérature chimique correspondent à des corps actifs, plus ou moins mélangés de leur inverse optique.

D'ailleurs il n'est pas évident que ce pouvoir maximum recherché et obtenu pour certains corps, signifie que ce corps a été porté à la pureté optique vraie, c'est-à-dire, qu'il soit alors formé exclusivement de molécules droites par exemple. Il se peut qu'il corresponde à une sorte d'équilibre capable seulement d'être rompu par des procédés de fractionnement plus efficaces que ceux que nous connaissons actuellement. Mais d'après nos moyens actuels d'investigation, nous pouvons le considérer expérimentalement, comme un corps optiquement pur, pour la même raison que nous qualifions pur, dans le sens ordinaire du terme, un corps rebelle à tout fractionnement connu, et nous admettrons qu'un corps ainsi défini optiquement pur, est uniquement constitué de molécule de même signe, droites par exemple.

D'après ces conventions, un corps dont le pouvoir maximum serait $[\alpha_0]$ et que nous possédons avec un pouvoir rotatoire $[\alpha]$ contient, par molécule :

$$\frac{\alpha_0 + \alpha}{2\alpha_0} \text{ mol. droites} \quad \text{et} \quad \frac{\alpha_0 - \alpha}{2\alpha_0} \text{ mol. gauches}$$

Synthèse asymétrique.

Considérons une synthèse $A + B = C$ (1) dans laquelle A et B sont des molécules symétriques, C une molécule dissymétrique. Elle

aboutit nécessairement au racémique. Mais introduisons un élément de dissymétrie, et comme premier exemple une substance active, on radical directeur D + (si A est un acide, son sel de cinchonine par exemple). La réaction (1) s'effectuera en trois temps :



Théoriquement, AD étant dissymétrique peut s'additionner dissymétriquement B. Ce que l'on peut concevoir, s'il s'agit par exemple de fixation par ouverture d'une double liaison, en supposant que la présence du radical directeur crée une différence entre les deux valences de cette double liaison. Il est donc théoriquement possible d'obtenir finalement C, non plus racémique, mais actif. Sur ce type de processus réactionnel, un certain nombre d'opérations ont été effectuées. Elles aboutissent parfois à un corps actif. Sont-elles vraiment des synthèses asymétriques ?

Elles sont des synthèses asymétriques, si l'on peut prouver qu'elles ne sont pas des dédoublements de racémique.

Nous sommes partis de 1 mol. de A. Si nous obtenions effectivement 1 mol. de C (rendement quantitatif), doué d'un pouvoir rotatoire aussi faible fût-il, mais évidemment non nul, la synthèse asymétrique serait certaine. Mais les rendements de la réaction $A + B \rightarrow C$, réalisée par la suite (2) ne sont pas quantitatifs et l'on n'obtient que ρ mol. C, ($\rho < 1$). Sur les $(1 - \rho)$ mol. perdues, nous ne savons rien, et en toute rigueur, elles peuvent être douées du pouvoir rotatoire maximum $[\alpha_0]$ du corps C. Cherchons, en supposant ces circonstances, les plus défavorables, sous qu'elles conditions l'opération sera cependant, non pas un dédoublement de racémique, mais bien une synthèse asymétrique.

Soit donc ρ le rendement, α le pouvoir rotatoire de C, obtenus effectivement (nous supposons droit le corps obtenu).

Il y a synthèse asymétrique si, au total, nous avons réalisé plus de molécules droites que de gauches, les molécules perdues étant considérées comme gauches (car, si elles ne le sont pas, *a fortiori* la synthèse fut asymétrique).

d : nombre de molécules droites } qui constituent
 g : — — — gauches } le corps obtenu $\rho = d + g$

Condition de la synthèse asymétrique : $d > g + (1 - \rho)$
ou $d - g > 1 - \rho$

$$\text{ou, puisque } \alpha = \alpha_0 \frac{d - g}{d + g}, \quad \frac{\alpha}{\alpha_0} > \frac{1 - \rho}{\rho} \quad \text{ou} \quad \boxed{\alpha > \alpha_0 \frac{1 - \rho}{\rho}}$$

On voit ainsi que si le rendement est inférieur à 50 0/0, quel que soit le pouvoir rotatoire du corps obtenu, on ne peut affirmer que l'opération fut une synthèse asymétrique.

Remarquons qu'il faut calculer le rendement comme nous l'avons fait, à partir du corps A mis en jeu, et non pas à partir de AD. En AD nous avons affaire à un corps dissymétrique, et nous ne savons plus si le radical A qui s'y trouve n'est pas lui-même sous l'in-

fluence de D, devenu dissymétrique. Il faut même supposer chez lui, comme nous l'avons vu, une certaine dissymétrie potentielle lorsqu'il se trouve combiné à D, et par suite, le passage de AD à C + D ne saurait, dans aucun cas, constituer une synthèse asymétrique.

RÉSUMÉ COMPARATIF.

1. Dédoublément de racémique.

Avant l'opération :

$$\alpha = 0 \quad d = g = 0,5$$

Après l'opération :

2 fractions	1) $\alpha = \alpha_0$	$d = 0,5$	$g = 0$	corps droit pur
	2) $\alpha = -\alpha_0$	$g = 0,5$	$d = 0$	corps gauche pur

Le dédoublément supposé parfait, si l'on mélange les 2 fractions on retrouve l'état initial. Mais si l'on a perdu un peu plus d'une fraction que de l'autre, le mélange reconstitué sera évidemment actif.

Synthèse asymétrique.

Avant l'opération : $\alpha = 0$ aucune molécule active

1 mol. A symétrique

1 mol. B symétrique

Après l'opération :

- 1) Produit obtenu : ρ mol. C de pouvoir rotatoire $\alpha > \alpha_0 \frac{1-\rho}{\rho}$
- 2) Produit perdu $(1 - \rho)$ mol.

Même en supposant que les $(1 - \rho)$ mol. perdues ont un pouvoir rotatoire $[-\alpha_0]$, l'ensemble (I + II) aurait encore un pouvoir rotatoire positif (*).

En somme, dans la recherche de l'obtention d'un corps actif par synthèse, nous distinguons deux processus :

A) Synthèse du racémique puis dédoublément de ce racémique;

B) Synthèse d'un corps qui pris dans son ensemble sans aucun fractionnement est actif ou, comme il est expérimentalement impossible d'éviter tout fractionnement, obtention réelle d'un corps actif avec un pouvoir rotatoire et un rendement tels que, même si toute la fraction perdue était exclusivement constituée

(*) On peut aussi présenter d'une manière suggestive la différence entre synthèse asymétrique et dédoublément, par la méthode d'opposition suivante :

Nous savons obtenir un racémique par deux voies différentes :

a) En mélangeant des masses égales des deux inverses.

b) En racémisant (par l'action de la chaleur, d'une base etc.) le corps droit par exemple.

Les opérations contraires sont respectivement le dédoublément et la synthèse asymétrique.

par son inverse optique par, l'ensemble de la partie recueillie et de la partie éliminée, posséderait encore le signe du corps obtenu. C'est à ce deuxième processus qu'il convient de réserver le nom de *synthèse asymétrique* ; Pasteur écrivait :

Transformer un corps inactif en un autre corps inactif qui a la faculté de se résoudre simultanément en un corps droit et en son symétrique, n'est en rien comparable à la possibilité de transformer un corps inactif en un corps actif simple (La dissymétrie moléculaire, page 364) et il ajoutait :

C'est là ce qu'on n'a jamais fait. Aujourd'hui, nous pouvons encore dire : « c'est là ce qu'on n'a jamais fait, avec certitude ».

L'attention de certains physiciens s'est surtout exercée à marquer une différence entre dédoublement de racémique par voie chimique — sous l'influence directe ou indirecte d'un être vivant — et par voie physique (cas des essais de Kuhn) on trouve même des définitions telles que :

« On appelle *synthèse asymétrique partielle* la formation synthétique d'un des antipodes d'une espèce chimique active, seul ou en grand excès par rapport à l'autre, sous l'influence directrice d'une substance active ».

« On appelle *synthèse asymétrique complète* — ou totale — ou absolue — la production d'une espèce chimique douée du pouvoir rotatoire en dehors de l'action de substance vivante ou de produits dérivés d'organismes vivants » (1).

Cette différence leur apparaît importante quant à l'interprétation de l'origine des synthèses de corps actifs dans la nature. Or, de ce point de vue — cosmogonique — nous ne voyons pas que les résultats de Kuhn soient plus explicatifs que la troisième méthode de Pasteur.

Dans les deux cas nous avons à l'origine un racémique. Selon le procédé Kuhn, nous supposons la production accidentelle de lumière circulaire par le passage de lumière polarisée rectiligne à travers un cristal biréfringent : du racémique naît un corps actif qui par la suite en peut engendrer d'autres.

Selon la troisième méthode de Pasteur, il suffirait d'admettre que ces circonstances sont au moins aussi faciles à rencontrer — d'une solution de racémique, dans des conditions convenables, aisé déposer des cristaux droits et d'autres gauches, desquels, sans aucun tri volontaire, certains ont pu être isolés par un mouvement quelconque de l'atmosphère, le vent par exemple. Le doublement est potentiellement réalisé dans cette méthode par les molécules elles-mêmes qui s'isolent en cristaux droits et d'autres gauches. Dès lors, pour obtenir en un lieu quelconque, un cristal actif pur, plus n'est besoin d'une action dissymétrique. En ce lieu, on trouvera le germe dissymétrique, un seul cristal s'y trouve né par sa chute, ou par un courant d'air ou par toute autre cause fortuite.

L'expérience de Kuhn n'est d'ailleurs pas spécifiquement différente de celle qui conduisit Pasteur à cette troisième méthode. Dans celle-ci, l'expérimentateur, organisme vivant, choisit les cristaux d'après leur dissymétrie cristalline. Dans celle-là, il choisit

également des cristaux — ceux des différents prismes qu'il emploie dans ses appareils — et qui possèdent la même dissymétrie. Dans les deux cas est nécessaire la présence d'un organisme qui sache distinguer sa droite et sa gauche.

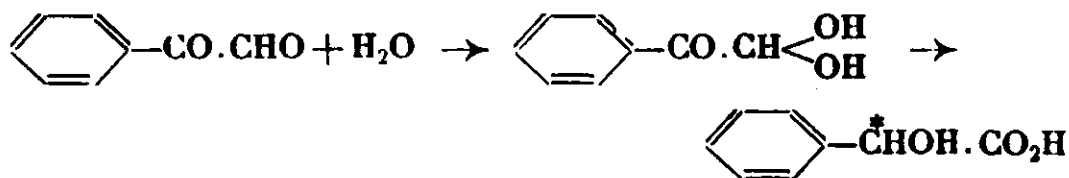
Donc ni du point de vue expérimental, ni du point de vue cosmogonique, les essais de Kuhn ne diffèrent essentiellement, dans leur principe, de l'une des méthodes de Pasteur.

Synthèse asymétrique dans les phénomènes vitaux.

Nous savons, par la seconde méthode de Pasteur, que les organismes vivants peuvent dédoubler les racémiques.

Réalisent-ils parfois des synthèses asymétriques ? Certaines expériences, qui poursuivaient un autre but, ont peut-être tranché cette question par l'affirmative, mais une donnée nous manque pour que nous puissions l'affirmer. Il s'agit des très intéressantes « dismutations » réalisées par Shigeru Hayashi en 1928 (2).

Elles consistent en la transposition de l'hydrate de phénylglyoxal en acide mandélique :



sous l'influence de différents bacilles : protéus, fluorescens, pyocyanéum, prodigiosum, coli.

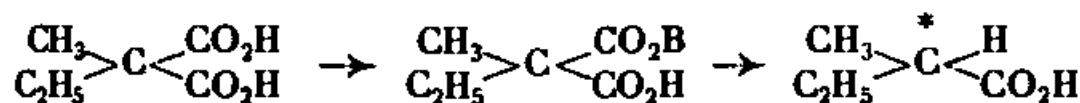
L'auteur obtient ainsi avec d'excellents rendements, des corps très actifs. D'après ses nombres, il est très probable que le bacille protéus notamment réalise une synthèse asymétrique, nous disons très probable, car l'auteur donne le rendement en produit brut, et le pouvoir rotatoire du produit purifié, donc fractionné. Le produit purifié atteint une pureté optique de 95 0/0. Il suffirait donc que le rendement en ce produit purifié soit égal à 52 0/0 pour qu'il y ait certainement synthèse asymétrique. Or le rendement en produit brut est de 89 0/0.

Ce résultat n'est pas singulier, dans un grand nombre d'autres essais, l'auteur obtient des nombres qui, bien qu'ils soient inférieurs à ceux-ci, sont cependant du même ordre de grandeur.

Essais de synthèse asymétrique utilisant des substances naturelles actives.

Le premier en date, et peut être le seul qui ait presque réussi, est celui de Marckwald (3 et 4).

Ce chimiste part de l'acide méthyl-éthyl-malonique dont il fait le sel acide de brucine. qu'il saponifie ensuite ; par perte de CO₂, et de la base active, il se forme l'acide méthyléthylacétique, actif (45 0/0 de droit, 55 0/0 de gauche).



Marckwald ayant présenté cette réaction comme la première synthèse asymétrique, souleva quelques critiques — en solution l'acide éthylméthyl-malonique est plus ou moins dissocié en ions, lesquels sont déjà dissymétriques — critiques auxquelles il répondit aisément et qui d'ailleurs sont sans importance devant une autre qui ne dut pas échapper à l'auteur, car Marckwald avait très nettement vu en quoi différait la synthèse asymétrique du dédoublement de racémique ainsi que l'attestent les passages suivants de sa réponse :

• On nomme synthèses asymétriques des synthèses qui, à partir de corps de constitution symétrique, et en utilisant intermédiaire-ment des corps actifs, mais en évitant toute réaction analytique, produisent des substances actives.

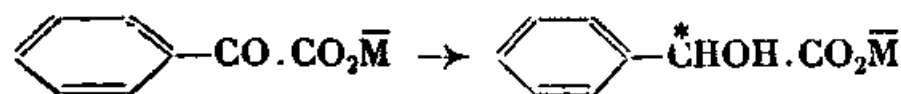
• ... Elle part en effet de l'acide éthylméthylmalonique, de constitution symétrique et qui est transformé quantitativement en sel de brucine acide. A partir de ce sel est formé ensuite quantitativement le sel de l'acide valériannique, et à partir de celui-ci l'acide lui-même. •

L'auteur n'indique pas que la troisième transformation soit de même, quantitative. Plus loin, il dit que la cristallisation ne se fait pas dans un but analytique, mais le fractionnement peut avoir lieu, même lorsqu'on veut l'éviter et seuls les rendements peuvent enseigner à ce sujet. Or la pureté optique étant seulement de 0,1 faut pour qu'il y ait synthèse asymétrique que le rendement en acide valériannique (10 0/0 gauche) à partir de l'acide méthyléthyl-malonique soit au moins 92 0/0.

Chez Marckwald, l'idée de synthèse asymétrique est une notion nette et si distincte, que nous pensons que si sa réaction lui avait donné le rendement requis, il l'aurait spécifié. Il crut certainement qu'il avait fait une synthèse asymétrique, mais il se rendit compte qu'il ne pouvait pas le prouver expérimentalement.

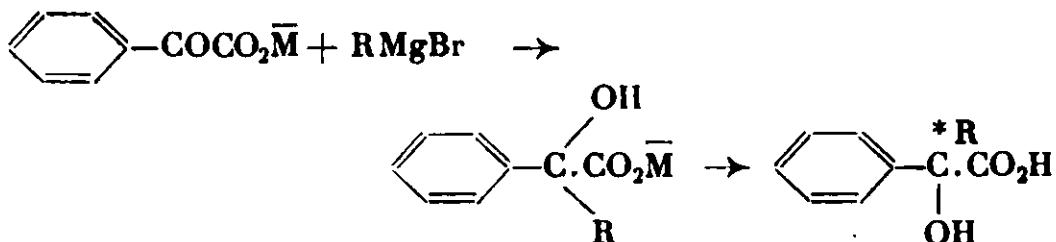
Les auteurs qui, après Marckwald cherchèrent à réaliser des synthèses asymétriques ne se sont pas souciés de confronter les rendements avec la pureté optique, soit qu'ils n'aient pas vu la différence entre synthèse asymétrique et dédoublement, soit qu'ils aient admis qu'il n'y avait aucune raison d'interpréter l'activité optique du corps obtenu plutôt par un dédoublement que par l'asymétrie de la réaction.

Mac Kenzie (5) réduit le benzoylformiate de *l*-menthyle par l'amalgame d'aluminium :



Il obtient ainsi un mandélate de *l*-menthyle ($[\alpha]_D = -77^\circ,6$) dans lequel il admet que le radical mandélique est légèrement lévogyre. L'éther menthylique de l'acide racémique possède un pouvoir rotatoire de $-73^\circ,6$.

En partant toujours du benzoylformiate de *l*-menthyle, qu'il traite par le bromure de méthyl puis d'éthylmagnésium, il obtient après saponification des acides mandéliques substitués légèrement lévogyres :

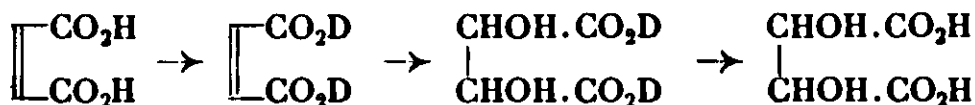


Dans toute une série d'expérience le même auteur exécute des réactions analogues en faisant varier différents facteurs. Tantôt il réduit CO en CHOH par l'amalgame d'Al, tantôt il le transforme en R-C-OH par l'action d'un magnésien. Il part soit de R.CO.CO₂H avec R=C₆H₅ ou CH₃; soit de CH₃.CO.(CH₂)ⁿ.CO₂H avec *n*=0, 1 ou 2.

Le radical directeur employé est *l*-menthylique, ou *l*-bornylique, ou *d*-amylique. Enfin lorsqu'il crée un atome de carbone asymétrique par l'action d'un magnésien, Mac Kenzie fait varier l'halogène (I ou Br) et surtout le radical du dérivé organo-métallique : CH₃, C₂H₅, CH₃CH₂CH₂, (CH₃)₂CH.CH₂, (CH₃)₃C, phényl, α-naphtyl.

Cela donne un nombre assez considérable de combinaisons qui aboutissent à des dérivés légèrement actifs, tantôt droits, tantôt gauches.

Un autre type de réaction a été étudié par Mac Kenzie :



synthèse de l'acide tartrique à partir de l'acide fumarique par oxydation permanganique soit de l'éther neutre de *l*-menthyle ou de *l*-bornyle soit du sel de potassium de l'éther acide des mêmes alcools.

Dans tous les cas, la petitesse des pouvoirs rotatoires obtenus exigerait des rendements presque quantitatifs, lesquels ne peuvent certainement pas être obtenus au cours de ces réactions.

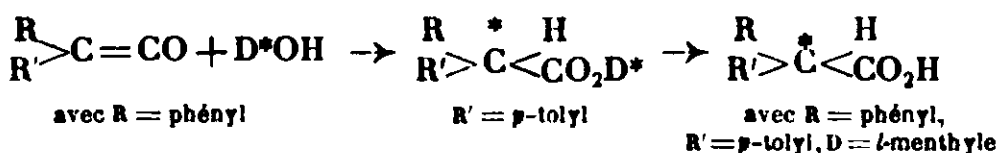
Il faut noter que Mac Kenzie (12 à 16) remarque précisément que pendant la saponification :

1° Il y a racémisation du radical acide, de telle sorte qu'une réaction asymétrique pourrait cependant donner effectivement un corps inactif.

2° Inversement la saponification de l'éther *l*-alcoolique de l'acide racémique conduit généralement à l'obtention d'acides actifs. Par exemple, le *r*-lactate de *l*-menthyle soumis à une saponification fractionnée donne *en tête comme en queue* de l'acide lactique gauche. Il en est de même de la plupart des corps dont l'auteur a fait la synthèse ; certains cependant donnent des fractions de signes contraires, parfois une fraction (tête ou queue) active, l'autre racémique.

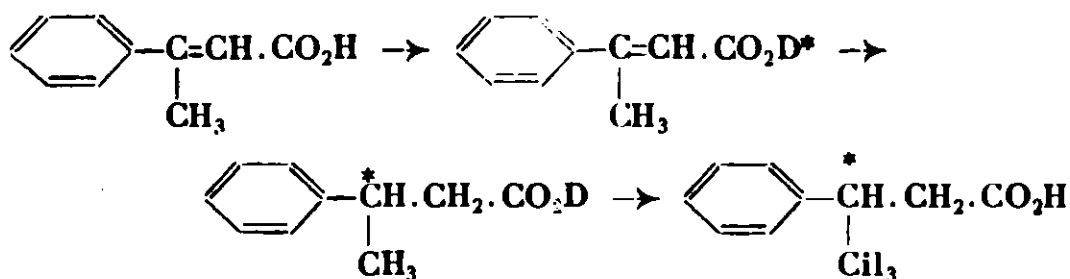
Cela montre nettement que dans le type de réactions étudié par Mac Kenzie, cet auteur put obtenir des dérivés actifs bien qu'il ait fait une synthèse parfaitement symétrique... suivie d'un dédoublement de racémique sous l'influence du radical directeur.

Dans toutes les réactions de ce genre, il faudrait supputer l'asymétrie du mécanisme réactionnel du pouvoir rotatoire du corps intermédiaire CD (voir réaction type 2, page 483). Par exemple Weiss (17) exécute la suite de réactions :



Le corps intermédiaire $\text{RR}'\text{CHCO}_2\text{D}$ est considéré par l'auteur comme possédant la partie acide $\text{RR}'\text{CHCO}_2$ active, mais on obtient finalement $\text{RR}'\text{CHCO}_2\text{H}$ racémique. Une telle synthèse est réellement symétrique, et — peut-être — virtuellement asymétrique.

Signalons enfin les essais publiés par M^{lle} Jakubowicz et M. Vavon (18), lesquels consistent en l'hydrogénation de l'acide β -méthylcinnamique, préalablement éthérifié par un alcool actif, et qui conduisent, après saponification, à l'acide β -phénylbutyrique actif :



Les auteurs utilisent différents radicaux directeurs : menthol, néomenthol, carvoimenthol, cholestanols.

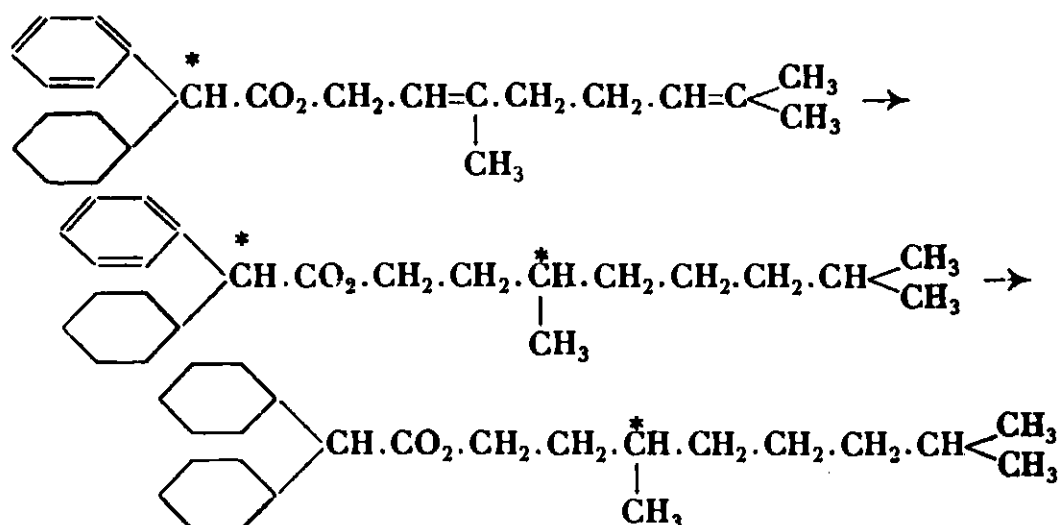
Dans le meilleur cas, celui du menthol, la pureté optique du produit obtenu est de 20 0/0, le rendement en acide phénylbutyrique, à partir de l'acide β -méthylcinnamique de 51 0/0. Ce rendement exigerait une pureté optique de 96 0/0, ou cette pureté optique un rendement de 83,3 0/0 pour que l'opération fut certainement une synthèse asymétrique.

Nous avons obtenu antérieurement, dans le même cas, par le même procédé, des résultats analogues, en collaboration avec l'un des auteurs.

Dans toutes ces réactions, dont le principe est le même : fixation du radical directeur — ouverture d'une double liaison faisant apparaître un atome de carbone asymétrique — élimination du radical directeur, on se heurte toujours à la même difficulté, l'insuffisance du rendement global, de telle sorte que, s'il se peut qu'elles soient parfois des synthèses asymétriques, nous n'avons pas le moyen de le prouver.

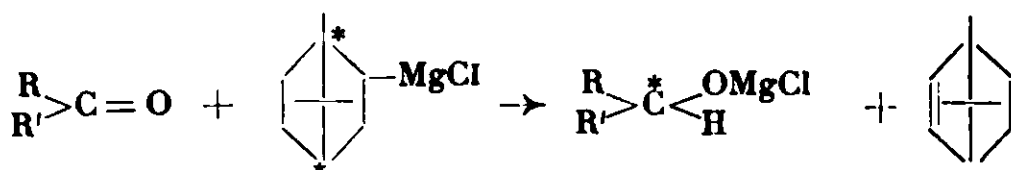
Pour tourner cette difficulté, nous avons cherché des types d'opérations dans lesquels :

— la réaction qui fait apparaître d'abord le carbone asymétrique, supprime ensuite, lorsqu'elle est poursuivie, la dissymétrie du radical directeur. Telle par exemple, l'hydrogénation du *d*-phénylcyclohexylacétate de géranyle :

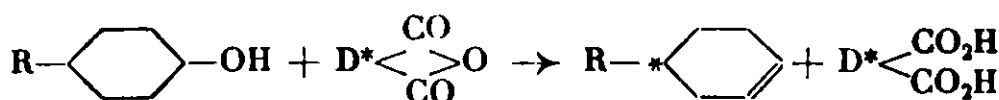


le radical directeur se sépare spontanément.

a) Réduction par le chlorure de bornylmagnésium d'un carbo-nyle placé entre deux radicaux différents :



b) Déshydratation par un anhydride actif d'un cyclohexanol parasubstitué :



Dans aucun des cas particuliers que nous avons essayés, l'inéquation de la synthèse asymétrique n'a été satisfaite.

*Essais de synthèses asymétriques
en l'absence de substances actives.*

Remarquons tout d'abord que d'après son principe même, la méthode de Kuhn ne permet pas une synthèse asymétrique. En effet, si l'explication du phénomène : la lumière circulaire droite décompose plus rapidement les molécules gauches que les molécules droites, est exacte, elle implique qu'il existe déjà sur le par-

cours de la lumière des molécules droites et gauches ; elle ne s'applique donc qu'à un milieu dont l'ensemble peut être inactif, mais dont les molécules constitutives, prises individuellement, sont dissymétriques. De plus, et surtout, d'après leur principe, les expériences de Kuhn, ne permettent pas d'obtenir, à partir de 100 mol. initiales, cinquante et une mol. droites, par exemple.

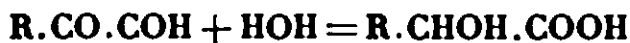
Nous ne voulons pas dire qu'une force physique soit incapable de produire une synthèse asymétrique, mais seulement que le phénomène du dichroïsme circulaire ou tout autre phénomène qui exige déjà une dissymétrie des molécules initiales, et qui sépare en les détruisant sélectivement, une partie de ces molécules, est un dédoublement de racémique.

Deux mécanismes possibles — au moins théoriquement — peuvent aboutir à la synthèse asymétrique :

1° L'agent physique est susceptible d'effectuer la transposition d'une molécule droite en molécule gauche.

2° L'agent physique est capable de « tordre en vis à droite » par exemple, la molécule initiale, susceptible de donner naissance à un corps actif. Autrement dit, il est capable de communiquer une certaine dissymétrie à la molécule initiale, qui en dehors de son action serait symétrique.

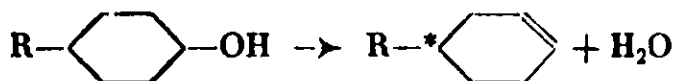
Prenons l'exemple simple :



Le milieu initial est symétrique : l'agent physique dissymétrique, n'agit pas dissymétriquement sur lui. Mais, dès que l'hydratation a lieu, les deux sortes de molécules antipodes apparaissent. A ce moment, l'action différentielle de l'agent physique peut se manifester. S'il supprime l'un particulièrement en respectant l'autre, on a un dédoublement de racémique.

S'il rend gauche le droit sans toucher au gauche (ou *vice versa*) on est en présence d'une synthèse asymétrique.

Soit cet autre exemple, où il pourrait y avoir synthèse asymétrique, bien qu'il y ait non pas addition, mais soustraction de matière :



Milieu initial symétrique : l'agent physique, même dissymétrique, s'il permet ou favorise la réaction, conduit au racémique. Dès qu'une forme racémique apparaît :

Ou bien l'agent physique supprime de préférence une sorte de molécules : dédoublement de racémique ;

Ou bien il inverse de préférence, une sorte de molécules, sans toucher à l'autre : synthèse asymétrique.

Nous venons d'examiner l'action possible de l'agent physique sur les molécules de l'espèce chimique créée, et subsistant finalement, lesquelles sont dissymétriques et par suite permettent à une action dissymétrique d'exercer une différenciation.

is nous pouvons supposer aussi une forme intermédiaire, une

espèce chimique instable, susceptible d'exister droite et gauche. L'action physique dissymétrique s'exercerait ainsi sur une sorte de racémique à l'état naissant.

Ces deux mécanismes dont l'effet final serait le même, ne seraient pas essentiellement différents.

Dans les deux cas, l'action physique devrait exercer une sorte de *torsion* sur la molécule. Dans le second mécanisme, l'effort de torsion sur chaque molécule peut être moindre que dans le premier, mais pour le même effet d'ensemble, il devrait alors s'exercer sur un plus grand nombre de molécules.

Conclusions.

Or, si l'on y réfléchit, tout ce que nous venons de dire des forces physiques susceptibles de produire la synthèse asymétrique, et des mécanismes possibles, est exactement applicable aux forces chimiques ou biochimiques.

Dans les essais par voie chimique, le « racémique naissant » qui n'existe que dans le milieu réactionnel, serait le « radical » sur lequel on compte créer un atome de carbone asymétrique.

L'essentiel est de remarquer que l'action utilisée, qu'elle soit physique, chimique ou biochimique, doit exercer une *torsion* s'opposant à la symétrie normale d'une molécule inerte, et non pas un *choix*.

La synthèse asymétrique est l'opération opposée de la racémisation. Dans la racémisation, nous pouvons admettre aussi théoriquement, les deux possibilités :

Ou bien la moitié des molécules droites deviennent gauches ;

Ou bien toutes les molécules se « détordent » en un corps intermédiaire symétrique, qui redonne ultérieurement le même individu chimique formé par moitiés de molécules droites et de molécules gauches.

Finalement, le résultat est le même, et l'effort « dépolarisant » égal.

On pourrait même penser à utiliser la racémisation à la réalisation d'une « pseudo synthèse asymétrique » (Pseudo car elle suppose un choix, un fractionnement).

Soit une solution racémique qui laisse déposer des cristaux droits et des cristaux gauches. Nous recueillons les droits, redissolvons les gauches dans les eaux-mères, racémisons cette phase liquide, et recommençons ces opérations. Finalement nous aurons transformé, par fractionnement et racémisation, presque tout le racémique en corps droit.

Le tableau schématique suivant résume les considérations précédentes. Les cercles et les traits verticaux représentent des molécules symétriques capables en s'additionnant de donner des molécules gauches $-O$ et droites O^+ . Nous supposons gauche le corps obtenu (à partir de n molécules) et ses molécules sont placées à gauche d'une ligne pointillée qui limite la fraction recueillie, l'autre étant négligée ou perdue, sauf dans le cas que nous nommons « pseudo-synthèse asymétrique » où précisément son utilisation est indispensable.

Avant	Après	
0 0 0 0 1 1 1 1	- 0 - 0 - 0	$(n/2) + 1$ mol. Synthèse asymétrique
- 0 - 0 0 + 0 +	- 0 - 0 - 0	$(n/2) + 1$ mol. Dédoublément asymétrique
- 0 - 0 0 + 0 +	- 0 - 0	$(n/2)$ mol. Dédoublément ordinaire
0 0 0 0 1 1 1 1	- 0 - 0	$(s/2)$ mol. } Synthèse avec dédoublément ordinaire
0 0 0 0 1 1 1 1	- 0 - 0	0 + 0 +
	- 0	0 +
	- 0 - 0 - 0	$(n/2) + 1$ mol. } Pseudo-synthèse asymétrique

Le même tableau pourrait évidemment être construit dans le cas où la synthèse procéderait par soustraction au lieu d'addition. (Type : déshydratation d'un cyclohexanol parasubstitué.)

La question reste donc posée de connaître si la synthèse asymétrique et même le dédoublément asymétrique, sont possibles, en général, même par la voie biochimique où ils paraissent, d'après les expériences citées, très probables.

Nous savons seulement quelles conditions précises nous permettraient éventuellement d'affirmer leur réalisation.

Ajoutons enfin que les trois voies biochimique, chimique et physique ne seraient strictement équivalentes que si l'agent de transformation, matériel dans les deux premières, ne possédait aucun élément matériel (atome) de même nature que ceux de la molécule obtenue.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. P. MATRIEU. La synthèse asymétrique, p. 6, Ed. Hermann.
- (2) SHIGERU HAYASHI, *Biochem. Z.*, 1929, 206, 233.
- (3) MARCKWALD, *Ber.*, 1904, 37, 349.
- (4) MARCKWALD, *Ber.*, 1904, 37, 1368.
- (5) MAC KENZIE, *Chem. Soc.*, 1904, 35, 1249.
- (6) MAC KENZIE, *Chem. Soc.*, 1905, 87, 1373.
- (7) MAC KENZIE, *Chem. Soc.*, 1906, 89, 365.
- (8) MAC KENZIE et Henry WREN, *Chem. Soc.*, 1906, 89, 688.
- (9) MAC KENZIE et Henry WREN, *Chem. Soc.*, 1907, 91, 1215.
- (10) MAC KENZIE et MÜLLER, *Chem. Soc.*, 1909, 95, 544.
- (11) MAC KENZIE et HUMPHRIES, *Chem. Soc.*, 1909, 95, 1105.
- (12) MAC KENZIE et THOMPSON, *Chem. Soc.*, 1905, 87, 1004.
- (13) MAC KENZIE et THOMPSON, *Chem. Soc.*, 1907, 91, 789.
- (14) MAC KENZIE et MÜLLER, *Chem. Soc.*, 1907, 91, 1814.
- (15) MAC KENZIE et WREN, *Chem. Soc.*, 1919, 115, 1919.
- (16) MAC KENZIE et WREN, *Chem. Soc.*, 1920, 117, 680.
- (17) R. WEISS, *Monatsh.*, 1919, 40, 391.
- (18) M^{re} JAKUBOWICZ et G. VAYON, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1933, 53, 1111.

N° 58. — Synthèses et propriétés de quelques alcoylglucosides- β . II. Glucosides des 5 alcools butyliques et des alcools pentyllique, hexyllique et heptyllique tertiaires; par Stig VEIBEL et Hanne LILLELUND.

(30.12.1937.)

La préparation de quelques alcoylglucosides- β par synthèse chimique et leurs propriétés sont décrites. Le dédoublement des deux diastéréoisomères glucosides des alcools butyliques secondaires *d* et *l* a été fait par cristallisation fractionnée du mélange des deux tétracétates qui se forment par réaction entre l'acétobromoglucose et l'alcool *dl*-butylique secondaire.

Le *p*-nitrobenzoate de l'alcool sec-butylique racémique ainsi que les deux *p*-nitrobenzoates diastéréoisomères ont été préparés.

Dans un mémoire précédent (Veibel et Eriksen, 1936, 1) l'un de nous a décrit les synthèses et les propriétés de quelques alcoylglucosides- β , et nous avons montré que les propriétés sont les mêmes pour des préparations faites par synthèse chimique comme pour celles faites par synthèse biochimique. C'est pourquoi nous nous sommes bornés, cette fois, à préparer par synthèse chimique les glucosides décrits ci-dessous. La synthèse a été faite, comme dans le premier mémoire, en préparant les tétracétates des glucosides d'après la méthode indiquée par Kœnigs et Knorr (1901) et en les hydrolysant d'après la méthode indiquée par Zemplén et Pascu (1929). Pour préparer les tétracétates des alcools butyliques secondaires *d* et *l* nous nous sommes servis de l'alcool butylique secondaire racémique. Comme il a été démontré souvent, par exemple par Neuberg, Jacobson et Wagner (1929), la réaction entre l'acétobromoglucose et le mélange racémique des deux alcools énantiomorphes est partiellement asymétrique, c'est-à-dire que la vitesse de réaction n'est pas la même pour l'alcool *d* que pour l'alcool *l*. La différence entre les deux vitesses n'étant généralement que petite, le mélange brut contient à peu près des parties égales des deux tétracétates. Falkenhausen et Neuberg (1931) ont montré qu'il est possible d'isoler d'un tel mélange une fraction qui contient une forme de l'aglucone à l'état de pureté optique complet. Ils indiquent qu'ainsi, en tout cas théoriquement, on a une méthode qui permet d'isoler l'autre forme d'un tel alcool, en préparant le mélange des tétracétates des deux alcoyl-*l*-glucosides- β au lieu des alcoyl-*d*-glucosides- β qui sont ordinairement préparés.

Nous montrons ci-dessous qu'il n'est pas toujours nécessaire de se servir et du *d*-glucose et du *l*-glucose, le dernier étant très coûteux, pour arriver à l'isolement des deux formes d'un alcool racémique à l'état de pureté optique complet, mais qu'il est possible, au moins dans le cas examiné par nous, d'atteindre le même but en partant d'un mélange des deux tétracétates des alcoyl-*d*-glucosides- β diastéréoisomères et en soumettant ce mélange à une série très longue de cristallisations fractionnées dans de l'alcool plus

ou moins dilué avec de l'eau. C'est ainsi que nous avons réussi à préparer les β -*d*-glucosides du *d* et du *l*-méthyl-éthyl-carbinol.

Evidemment les rendements des tétracétates sont les meilleurs pour les alcools primaires; ils sont pins faibles pour les alcools secondaires et encore plus faibles pour les alcools tertiaires.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1. *n*-Butylglucoside- β .

Ce glucoside ne semble être préparé que par synthèse biochimique par Bourquelot et Bridel (1912, 1913) qui indiquent, que le glucoside est très hygroscopique, s'il n'est pas pur. Ils donnent pour $[\alpha]_D$ la valeur $-35^{\circ},4$ (eau, $c = 2,117$).

Nous avons préparé le tétracétate du glucoside en partant de 50 g. d'acétobromoglucose, 900 cm³ d'alcool butylique bien sec et un excès de carbonate d'argent. On a agité le mélange à la machine pendant 3 heures. La réaction de Br⁻ après dilution d'un échantillon avec de l'eau étant alors négative, on a filtré, on a évaporé le filtrat dans le vide, on a ébouilli le dépôt des sels d'argent avec 300 cm³ d'alcool éthylique, on a ajouté la solution alcoolique au résidu de la distillation et on a précipité la totalité du tétracétate par addition de quatre parties d'eau. Le tétracétate a été recristallisé dans l'alcool éthylique à 50 0/0. Le rendement a été 105 g. = 71 0/0. F. $65^{\circ},5-66^{\circ},5$. $[\alpha]_D^{20} = -26^{\circ},8$ (alcool, $c = 2,786$, $\alpha = -1^{\circ},495$).

analyse.

$C_{18}H_{32}O_{10}$	Calc.	C 53,44	H 6,98
404,2	Tr.	C 53,37	H 6,96

Pour l'hydrolyse, 105 g. du tétracétate furent dissous dans 30 cm³ d'alcool méthylique. 0,1 g. de sodium furent ajoutés et l'on fait bouillir à reflux pendant 3/4 d'heure. Un échantillon étant alors complètement soluble dans l'eau, on a évaporé dans le vide, on a repris le glucoside dans 600 cm³ d'acétone, on a filtré, et l'on a laissé la solution dans la glacière jusqu'au lendemain. Après filtration, on a concentré le filtrat jusqu'à demi volume, et après refroidissement on a obtenu encore une cristallisation du glucoside. Le rendement total du produit brut était 54 g. qui furent recristallisés plusieurs fois dans 15 parties d'acétate d'éthyle. Rendement du produit pur 52,5 g. ou 86 0/0. F. $68-69^{\circ}$. $[\alpha]_D^{20} = -36^{\circ},9$ (eau, $c = 2,480$, $\alpha = -1^{\circ},830$).

analyse.

$C_{18}H_{30}O_8$	Calc.	C 50,80	H 8,55
236,2	Tr.	C 50,60	H 8,32

A l'état pur, le glucoside n'est point hygroscopique.

2. Isobutylglucoside- β .

L'isobutylglucoside, lui aussi, a été préparé par Bourquelot et Bridel (1912, 1913) par synthèse enzymatique. Nous n'avons trouvé

aucune indication de sa synthèse par voie chimique. Boutriquet et Bridel, dans leur mémoire de 1913, donnent pour le point de fusion la valeur $113^{\circ},5$ et pour $[\alpha]_D$ la valeur $-39^{\circ},18$ (eau, $c = 2,1693$). Le glucoside n'est pas hygroscopique.

Voici les résultats que nous avons obtenus en préparant le glucoside par le procédé ordinaire :

220 g. d'acétobromoglucose, 800 cm³ d'alcool isobutylique sec et carbonate d'argent en surplus nous ont donné 114 g. de tétracétate d'isobutyle- β -*D*-glucoside (agitation à la machine pendant 13 heures), soit 53 0/0. F. $121-122^{\circ}$ (recristallisé dans l'alcool) et $[\alpha]_D^{20} = -26^{\circ},7$, (alcool, $c = 1,059$, $\alpha = -0^{\circ},565$).

Analyse.	$C_{18}H_{28}O_{16}$	Calc.	C 53,44	H 6,06
	404,2	Tr.	C 53,60	H 6,76

98 g. du tétracétate furent hydrolysés. Le rendement a été 45 g. du glucoside, soit 79 0/0. Après plusieurs recristallisations dans l'acétate d'éthyle on a trouvé F. $112-113^{\circ}$, $[\alpha]_D^{20} = -39^{\circ},9$ (eau, $c = 2,582$, $\alpha = -2^{\circ},060$).

Analyse.	$C_{18}H_{28}O_{16}$	Calc.	C 50,80	H 8,55
	236,2	Tr.	C 50,93	H 8,48

3 et 4. *d*- et *l*-Méthyl-éthyl-carbinol- β -*D*-glucoside.

Jusqu'à présent on ne semble pas avoir préparé ces deux glucosides à l'état de pureté. Mitchell et Macarthur (1932) semblent être de l'avis qu'ils ont préparé le tétracétate du glucoside et le glucoside libre de l'alcool racémique. Ils n'indiquent que les points de fusion des deux composés, 125° pour le tétracétate et 95° pour le glucoside, tandis qu'ils ne mentionnent pas les pouvoirs rotatoires spécifiques. En lisant leur mémoire on arrive à la conclusion qu'ils ne doutent pas que l'alcool lié dans leurs préparations ne soit l'alcool racémique. Il ressort des constantes physiques trouvées par nous qu'il n'en est point ainsi, mais des points de fusion indiqués on ne peut pas savoir quelles sont les proportions entre la forme *d* et la forme *l* dans les deux préparations.

Nous avons préparé les deux glucosides comme décrit ci-dessous : 237 g. d'acétobromoglucose, 800 cm³ de méthyl-éthyl-carbinol racémique et 130 g. de carbonate d'argent furent agités à la machine pendant 27 heures. La réaction de Br⁻ étant encore positive, on a ajouté 35 g. Ag₂CO₃ et on a continué d'agiter encore 2 h. 1/2. La réaction de Br⁻ était alors négative. On a filtré à la trompe et distillé le filtrat dans le vide pour récupérer le carbinol. 650 cm³ de celui-ci furent obtenus. On a examiné si le carbinol était toujours racémique, ce qui ne fut pas le cas, $[\alpha]_D$ étant $-0^{\circ},025$. La synthèse a donc été partiellement asymétrique, et l'alcool dextrogyre a été fixé dans une proportion plus grande que l'alcool lévogyre.

Le dépôt de sels d'argent a été ébouilli avec 2×200 cm³ d'alcool éthylique et le résidu de la distillation dans le vide fut dissous dans les deux filtrats alcooliques réunis. Par refroidissement on a

recueilli 68 g. d'un tétracétate avec $[\alpha]_D^{20} = -80^{\circ},7$ et, après dilution avec de l'eau, 57 g. avec $[\alpha]_D^{20} = -6^{\circ},5$. Le rendement total était donc 120 g. ou 52 0/0, mais la valeur $-6^{\circ},5$ pour le pouvoir rotatoire spécifique de la dernière portion montre, que le rendement réel du tétracétate est inférieur de 52 0/0 ainsi trouvés.

Une répétition de la préparation avec 240 g. d'acétobromoglucose et 650 cm³ de carbinol avec $[\alpha]_D^{20} = -0^{\circ},025$ a donné 60 g. de tétracétate avec $[\alpha]_D^{20} = -28^{\circ},0$ et 46 g. avec $[\alpha]_D^{20} = -8^{\circ},8$, soit 106 g. = 44 0/0. Le carbinol récupéré a donné $[\alpha]_D^{20} = -0^{\circ},050$.

Les expériences préliminaires ont montré, qu'on peut séparer les deux tétracétates, en tout cas partiellement, par recristallisation fractionnée dans de l'alcool éthylique. Par une suite d'environ 100 cristallisations fractionnées dans l'alcool éthylique plus ou moins étendu avec de l'eau on a obtenu 40,5 g. d'un tétracétate du méthyl-éthyl-carbinol- β -*D*-glucoside avec F. 127-128° et $[\alpha]_D^{20} = -36^{\circ},6$ (alcool, $c = 0,997$, $\alpha = -0^{\circ},730$) et 20 g. d'un autre tétracétate de méthyl-éthyl-carbinol- β -*D*-glucoside avec F. 101-103° et $[\alpha]_D^{20} = -18^{\circ},6$ (alcool, $c = 1,000$, $\alpha = -0^{\circ},370$).

Des combustions ont prouvé que les deux substances ont la composition calculée :

$C_{16}H_{26}O_{10}$ 404,2	Calc.	C 53,44	H 6,88
Tr. subst. à F. 127-128°		C 53,54	H 6,89
Tr. subst. à F. 101-103°		C 53,30	H 6,84

Les deux substances ont été hydrolysées selon Zemplén et Pascu (1929). Les rendements dans les deux cas, après plusieurs recristallisations dans l'acétate d'éthyle, ont été :

De la substance à F. 127-128° :

21,2 g. avec F. 75-76° et $[\alpha]_D^{20} = -44^{\circ},5$ (eau, $c = 1,000$, $\alpha = -0^{\circ},890$), ou 90 0/0.

De la substance à F. 101-103° :

9,1 g. avec F. 116-117° et $[\alpha]_D^{20} = -32^{\circ},1$ (eau, $c = 1,004$, $\alpha = -0^{\circ},645$), ou 78 0/0.

Des combustions ont montré, que les deux substances sont réellement des butyl-glucosides :

$C_{16}H_{26}O_8$ 236,2	Calc.	C 50,80	H 8,55
Tr. subst. à F. 75-76°		C 50,60	H 8,47
Tr. subst. à F. 116-117°		C 50,94	H 8,57

Des deux préparations nous avons isolé les alcools pour voir si le dédoublement optique a été réellement complet. Seulement de la préparation à F. 75-76°, la quantité d'alcool pur a suffi pour la rectification complète par distillation fractionnée en se servant d'une colonne très efficace. On a gagné ainsi 1 g. d'alcool avec $[\alpha]_D^{20} = -11^{\circ},14$ ($l = 1$). Comme $d = 0,808$, $[\alpha]_D^{20}$ est $-13^{\circ},79$. Pickard et Kenyon (1913) indiquent pour l'alcool butylique secondaire dextrogyre la valeur $[\alpha]_D^{20} = +13^{\circ},87$. C'est-à-dire que l'alcool isolé par nous est optiquement pur.

Pour examiner si l'alcool isolé après l'hydrolyse de la préparation à F. 116-117° est pur, lui aussi, nous avons transformé les deux alcools en leur *p*-nitrobenzoates, qui ont été purifiés par cris-

tallisation dans de l'alcool éthylique dilué. Comme nous n'avons trouvé aucune indication sur le *p*-nitrobenzoate de l'alcool racémique dans la littérature, nous l'avons préparé pour comparer les points de fusion du composé racémique et des composés actifs. Les préparations ont été faites ainsi :

Carbinol racémique. — 2 cm³ ont été dilués avec 50 cm³ de benzène. 4 g. du chlorure de l'acide *p*-nitrobenzoïque ont été ajoutés comme aussi 2 cm³ de pyridine sec. On a fait bouillir à reflux pendant 2 heures sur le bain-marie. Après refroidissement on a dilué avec de l'éther, on a lavé avec de l'acide chlorhydrique, ensuite avec de la soude diluée et avec de l'eau. De la couche éthero-benzénique les solvants ont été enlevés par évaporation spontanée. Le résidu a été recristallisé dans un mélange de 10 cm³ d'alcool et 5 cm³ d'eau. Rendement 2 g., qui, après plusieurs recristallisations, donnent F. 25-26°.

La pureté a été examinée en déterminant le poids moléculaire par réduction avec Cl₂Ti.

0,04376 g. ont demandé 18,66 cm³ Cl₂Ti 0,0630 n.
Poids moléculaire calculé 223,1, trouvé 223,4

l-Méthyl-éthyl-carbinol. — Le *p*-nitrobenzoate a été préparé et purifié comme le nitrobenzoate racémique. 0,8 cm³ d'alcool ont donné 1,3 g. de *p*-nitrobenzoate avec F. 17°,5-18°,5 et poids moléculaire 224,7.

0,03058 g. ont demandé 12,96 cm³ Cl₂Ti 0,0630 n.
Poids moléculaire calculé 223,1, trouvé 224,7

d-Méthyl-éthyl-carbinol. — 0,4 g. de carbinol ont donné 0,6 g. de *p*-nitrobenzoate avec F. 17°,5-18° et poids moléculaire 223,8.

0,03584 g. ont demandé 15,26 cm³ Cl₂Ti 0,0630 n.
Poids moléculaire calculé 223,1, trouvé 223,8

On a déterminé le pouvoir rotatoire spécifique des deux dernières préparations.

Carbinol-l. 0,1613 g. de nitrobenzoate furent dissous dans de l'alcool absolu jusqu'à 5 cm³. $\alpha = -1^{\circ},950$, $[\alpha]_D^{20} = -30^{\circ},22$.

Carbinol-d. 0,1555 g. furent dissous dans de l'alcool absolu jusqu'à 5 cm³. $\alpha = +1^{\circ},880$, $[\alpha]_D^{20} = +30^{\circ},23$.

Des points de fusion identiques et des pouvoirs rotatoires numériquement identiques, mais de signe contraire pour les deux préparations on voit que le dédoublement a été complet et que les deux carbinols libérés sont réellement les antipodes à l'état de pureté optique.

Mitchell et Macarthur (1932) indiquent dans leur mémoire pour le tétracétate du *d,l*-méthyl-éthyl- β -*d*-glucoside F. 125° et pour le glucoside libre F. 95°. On voit que le tétracétate correspond à peu près au *l*-méthyl-éthyl-carbinol, tandis que le glucoside libre, et ce qui concerne le point de fusion, peut être le glucoside du carbinol racémique.

5. *Triméthylcarbinol-β-d-glucoside.*

La préparation de ce glucoside n'étant décrite que très incomplètement dans la note de Veibel et Nielsen (1936), nous tenons à donner ici quelques renseignements supplémentaires.

Partant de 190 g. d'acétobromoglucose, 640 cm³ de triméthylcarbinol et carbonate d'argent en surplus nous avons gagné 73 g. de tétracétate de triméthylcarbinol-β-d-glucoside. (Agitation à la machine pendant 8 heures, distillation dans le vide, etc., comme décrit plus haut). Le rendement n'a été que 39 0/0.

Le tétracétate est assez faiblement soluble et dans l'alcool butylique tertiaire et dans l'alcool éthylique. Il faut faire bouillir le dépôt des sels d'argent d'une manière très efficace avec de l'alcool pour éviter des pertes graves.

Après plusieurs recrystallisations dans l'alcool on trouve, comme indiqué par Veibel et Nielsen (*l. c.*), F. 145-146° et $[\alpha]_D^{20} = -19^{\circ},3$ (alcool, $c = 1,113$, $\alpha = -0^{\circ},430$).

Analyse.	$C_{18}H_{28}O_{10}$ 404,2	Calc.	C 53,44	H 6,98
		Tr.	C 53,60	H 6,69

Pour l'hydrolyse on a pris 71 g. qui ont donné 34 g. de glucoside pur, soit 82 0/0, F. 164°-66°, mais le point de fusion trouvé dépend de la manière suivant laquelle on chauffe le bain, car le glucoside semble être détruit par chauffage aux températures voisines du point de fusion. $[\alpha]_D^{20}$ est $-19^{\circ},0$ (eau, $c = 2,548$, $\alpha = -0^{\circ},970$).

Analyse.	$C_{10}H_{20}O_8$ 236,2	Calc.	C 50,80	H 8,55
		Tr.	C 50,79	H 8,59

6. *Diméthyl-éthyl-β-d-glucoside. (Glucoside d'hydrate d'amylène.)*

Ce glucoside a été préparé par Fischer et Raske (1909), qui indiquent pour le tétracétate (rendement 57 0/0). F. 122-123° et pour le glucoside libre, obtenu par l'hydrolyse du tétracétate avec le baryte (rendement 88 0/0) F. 126-127° et $[\alpha]_D^{20} = -17^{\circ},0 \pm 0^{\circ},2$. Fischer et Raske indiquent que le glucoside cristallise avec 1 mol. d'eau qu'on enlève seulement par dessiccation dans le vide sur P_2O_5 à 120°.

En partant de 200 g. d'acétobromoglucose, 600 cm³ d'hydrate d'amylène et carbonate d'argent en surplus et en agitant à la machine pendant 10 heures nous avons isolé, en opérant de la manière ordinaire, 102 g. de tétracétate d'amylène-hydrate-β-d-glucoside ou 50 0/0. F. 122°,5-123°,5 et $[\alpha]_D^{20} = -17^{\circ},7$ (alcool, $c = 1,087$, $\alpha = -0^{\circ},385$).

87 g. furent hydrolysés selon Zemplén et Pascu (*l. c.*) Le rendement a été 45 g. = 87 0/0. F. 127-128°. $[\alpha]_D^{20} = -17^{\circ},9$ (eau, $c = 3,002$, $\alpha = -1^{\circ},075$).

Le glucoside est anhydre, et on l'obtient à l'état anhydre par évaporation de la solution aqueuse, même à la température ambiante, sur de l'acide sulfurique, ce qu'on a montré par l'expérience suivante : 1 g. de glucoside fut dissous dans 10 cm³ d'eau.

La solution fut abandonnée à l'évaporation spontanée et ensuite gardée pendant quelques jours sur de l'acide sulfurique à température et pression ordinaire. Après cela on a trouvé F. 127-128° et $[\alpha]_D^{20} = -18^{\circ},0$ (eau, $c = 3,005$, $\alpha = -1^{\circ},080$), ce qui prouve que l'échantillon est anhydre.

7. Méthyl-diéthyl-carbinol- β -*D*-glucoside.

Ce glucoside ne semble avoir été préparé jusqu'ici que par Veibel et Lillelund (1936) qui indiquent pour F. 109°, 5-111° et pour $[\alpha]_D^{20} = -17^{\circ},0$. Voici les détails de la préparation, non mentionnés par nous dans la note citée.

A 230 g. de méthyl-diéthyl-carbinol furent ajoutés 200 g. d'acétobromoglucose et, pour en faire une solution homogène, on a ajouté 600 cm³ d'éther éthylique distillé sur du sodium.

Un surplus de carbonate d'argent fut ajouté et on a agité le mélange à la machine pendant 15 heures. Après cela on a filtré à la trompe, on a évaporé le filtrat dans le vide et, pur enlever complètement le carbinol, on a ensuite distillé avec de la vapeur d'eau. Le dépôt des sels d'argent fut ébouilli avec de l'alcool et la solution alcoolique fut réunie avec le résidu de la distillation par la vapeur d'eau. Par refroidissement de la solution alcoolique le tétracétate de glucoside cristallise. On filtre, on dilue le filtrat avec 4 parties d'eau et on récupère encore une quantité du tétracétate. Rendement total 80 g. ou 38 0/0. F. 96-97°, $[\alpha]_D^{20} = -14^{\circ},5$ (alcool, $c = 2,000$, $\alpha = -0^{\circ},580$).

Analyse.	$C_{20}H_{32}O_{10}$ 432,2	Calc.	C 55,53	H 7,45
		Tr.	C 55,79	H 7,30

41 g. furent hydrolysés selon Zemplén et Pascu (*l. c.*). Par le procédé ordinaire on a obtenu 20,5 g. du méthyl-diéthyl-carbinol- β -*D*-glucoside ou 85 0/0. F. 109°, 5-111°, $[\alpha]_D^{20} = -16^{\circ},95$ (eau, $c = 3,024$, $\alpha = -1^{\circ},025$).

Analyse.	$C_{18}H_{28}O_8$ 364,2	Calc.	C 54,50	H 9,16
		Tr.	C 54,52	H 9,22

8. Triéthylcarbinol- β -*D*-glucoside.

Outre les indications que nous avons données dans notre note (Veibel et Lillelund, 1936), F. 96°, 5-97°, 5, $[\alpha]_D^{20} = -13^{\circ},44$, nous n'avons trouvé aucune description de ce glucoside, et nous tenons donc à donner ici une description de sa préparation.

217 g. d'acétobromoglucose, 246 g. de triéthylcarbinol, 300 cm³ d'éther éthylique distillé sur du sodium et un surplus de carbonate d'argent furent agités à la machine pendant 9 heures. Le tétracétate fut isolé comme décrit plus haut pour le tétracétate de méthyl-diéthyl-carbinol- β -*D*-glucoside. Après plusieurs recristallisations dans l'alcool à 50 0/0 le rendement a été 53 g. (23 0/0) avec F. 94-95° et $[\alpha]_D^{20} = -10^{\circ},30$ (alcool, $c = 5,023$, $\alpha = -1^{\circ},035$).

Analyse.	$C_{24}H_{38}O_{10}$ 446,3	Calc.	C 56,45	H 7,67
		Tr.	C 56,71	H 7,68

51 g. furent hydrolysés selon Zemplén et Pascu (*l. c.*). Le rendement a été 30 g. (88 0/0), qui après plusieurs recristallisations dans 20 parties d'acétate d'éthyle humide (voir ci-dessous) ont donné F. 96°,5-97°,5 et $[\alpha]_D^{20} = -13°,44$ (eau, $c = 2,997$, $\alpha = -0°,805$).

Le glucoside est assez faiblement soluble dans de l'eau, la solution saturée à la température ambiante contenant environ 5 g. dans 100 cm³. Le glucoside cristallise avec 1 mol. d'eau, qui est retenu très fortement. Voici pourquoi il a été utile de le recristalliser dans l'acétate d'éthyle humide. On peut le recristalliser aussi dans de l'eau.

L'analyse a prouvé nettement la présence d'une molécule d'eau :

$C_{13}H_{26}O_6 \cdot H_2O$ 296,2	Calc. C 52,67 Tr. C 52,71	H 9,52 H 9,28
---------------------------------------	------------------------------	------------------

L'eau peut être enlevée par dessiccation dans le vide sur P₂O₅, mais très lentement. Le glucoside regagne, par contre, sa molécule d'eau très vite, si on le laisse sans le préserver de l'humidité de l'air, ce qu'on peut voir par l'expérience suivante :

0,2847 g. de glucoside, laissé dans un exsiccateur sur P₂O₅ pendant une semaine, ont perdu 0,0177 g. (perte après 3 jours 0,0149 g.) et garde alors son poids. En donnant accès à l'air non desséché, 0,0160 g. ont été repris pendant 4 heures. La perte a été 6,22 0/0, calculée pour C₁₃H₂₆O₆ · H₂O 6,07 0/0.

Résumé.

Les préparations des β -*d*-glucosides des 8 alcools suivants ont été décrites : Alcool *n*-butylique, alcool isobutylique, *d*-méthyl-éthyl-carbinol, *l*-méthyl-éthyl-carbinol, triméthylcarbinol, diméthyl-éthyl-carbinol, méthyl-diéthyl-carbinol et triéthylcarbinol. Dans le tableau nous indiquons les points de fusion et les pouvoirs rotatoires spécifiques des 8 glucosides et de leurs tétracétates.

Alcool	Glucosides		Tétracétates	
	F.	$[\alpha]_D^{20}$	F.	$[\alpha]_D^{20}$
<i>n</i> -Butyl.....	68-69°	- 36,9°	63,5-66,5°	- 26,8°
iso-Butyl.....	112-113	- 39,9	121-122	- 26,7
<i>d</i> -Méthyl-éthyl-carbinol.....	116-117	- 32,1	101-103	- 18,5
<i>l</i> -Méthyl-éthyl-carbinol.....	75-76	- 44,5	127-128	- 36,6
Triméthylcarbinol.....	164-166	- 19,0	143-146	- 19,3
Diméthyl-éthyl-carbinol.....	127-128	- 17,9	122,5-123,5	- 17,7
Méthyl-diéthyl-carbinol.....	109,5-111	- 16,95	96-97	- 14,5
Triéthylcarbinol.....	96,5-97,5	- 13,44	94-95	- 10,30

(avec 1 mol. d'eau)

Le *p*-nitrobenzoates des alcools butyliques secondaires *d* et *l* ainsi que de l'alcool racémique ont été préparés. Les points de fusion et le pouvoir rotatoire spécifiques ont été déterminés.

	Alcool <i>d</i>	Alcool <i>l</i>	Alcool <i>d,l</i>
F.....	17,5-18°	17,5-18,5°	25-26°
$[\alpha]_D^{20}$	+ 30,2°	- 30,2°	-

BIBLIOGRAPHIE

- BOURQUELOT et BRIDEL, *J. Pharm. Chim.* (7), 1912, 6, 193.
 BOURQUELOT et BRIDEL, *Ann. Chim.* (8), 1913, 29, 145.
 FALKENHAUSEN et NEUBERG, *Biochem. Z.*, 1931, 242, 482.
 FISCHER et RASKE, *Ber.*, 1909, 42, 1465.
 KÖNIGS et KNORR, *Ber.*, 1901, 34, 957.
 MITCHELL et MACARTHUR, *J. Chem. Soc. London*, 1932, 1669.
 NEUBERG, JACOBSON et WAONER, *Fermentforschung*, 1929, 10, 491.
 PICKARD et KENYON, *J. Chem. Soc. London*, 1913, 103, 1923.
 VEIBEL et ERIKSEN, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 277.
 VEIBEL et LILLELUND, *C. R.*, 1936, 203, 692.
 VEIBEL et NIELSEN, *C. R.*, 1936, 203, 126.
 ZEMPLÉN et PASCU, *Ber.*, 1929, 62, 1613.

(Laboratoire de chimie de l'Université, Copenhague.)

N° 59. — Isomères formés par diènesynthèse dans la série du diphenylisobenzofuran. — Leur transformation en diphenyl-1.4-naphtalène; par Charles DUFRAISSE et Robert PRIOU.

(3.1.1938.)

L'addition diénique de l'anhydride maléique à l' α - γ -diphénylisobenzofuran fournit deux isomères, $C_{22}H_{16}O_4$, dont un seul était connu. Les conditions de formation et d'isomérisation du nouveau produit sont précisées. La nature de cette isomérisation est discutée : elle est probablement d'ordre stéréochimique.

Contrairement à ce que l'on supposait d'après les travaux antérieurs, cette réaction ouvre un accès commode au diphenyl-1.4-naphtalène, $C_{22}H_{16}$. Il suffit de pratiquer la décarboxylation avant toute déshydratation. A cet effet, on a préparé l'acide intermédiaire, qui est l'acide époxy-1.4-tétrahydro-1.2.3.4-diphényl-1.4-naphtalènedicarboxylique-2.3, $C_{22}H_{16}O_4$, provenant de l'hydrolyse directe des produits d'addition diénique.

Cet acide se décarboxyle avec une facilité si surprenante qu'il a paru nécessaire d'en discuter la cause. Celle-ci est rapportée, par analogie, à la possibilité d'une déshydratation simultanée en α - β , aux dépens de la fonction époxyde en β .

En même temps que la double décarboxylation, on observe aussi une monodécarboxylation, qui se trouve fixée à ce premier stade par déshydratation : il en résulte l'acide diphenyl-1.4-naphtalènedicarboxylique-2, $C_{22}H_{16}O_2$, dont c'est un mode pratique de préparation.

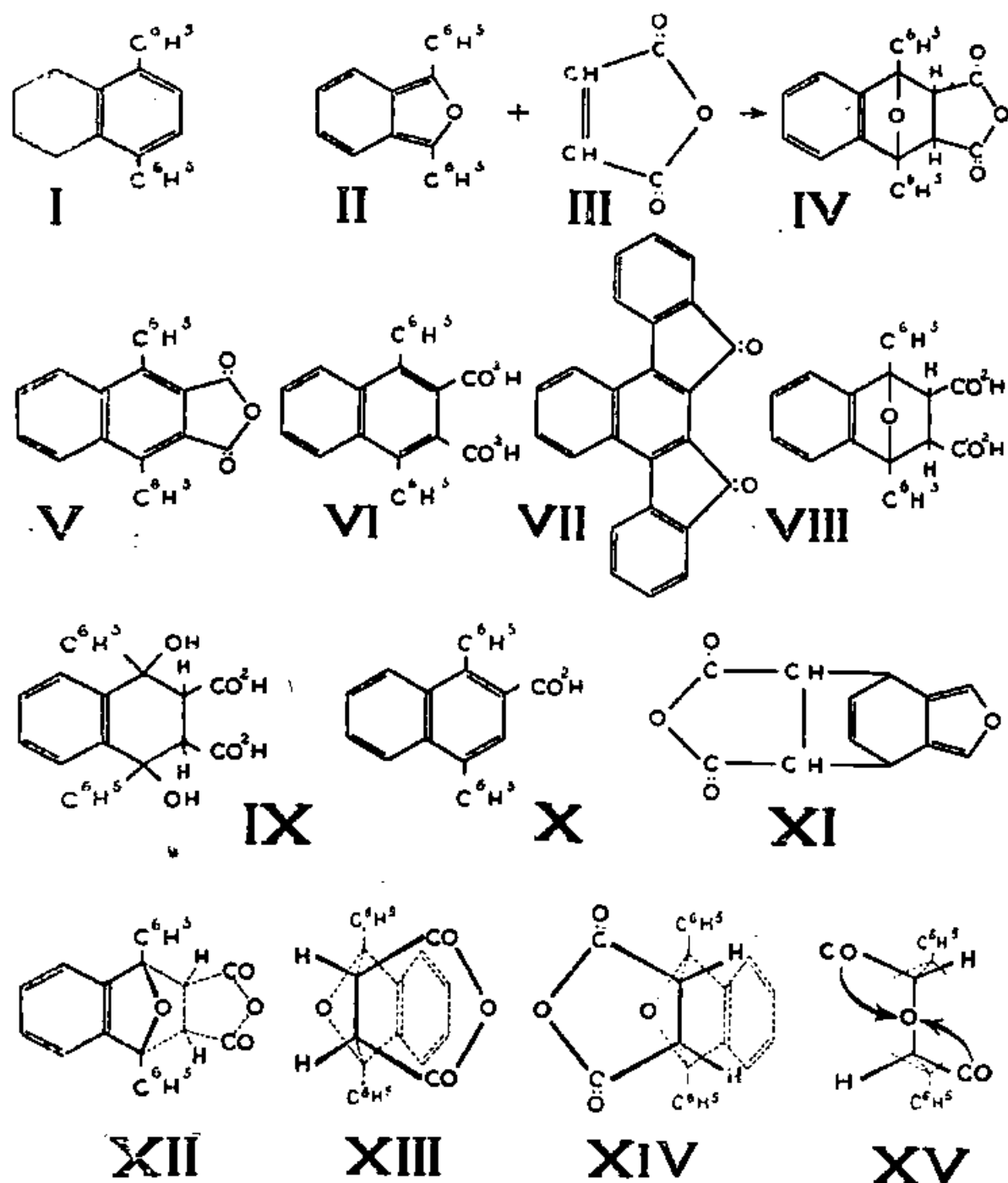
La diènesynthèse de Diels et Alder suggère le principe d'une synthèse relativement simple du diphenyl-1.4-naphtalène, I, hydrocarbure dont nous avons besoin pour nos études sur les photo-oxydes (1). En condensant l' α - γ -diphénylisobenzofuran, II, avec l'anhydride maléique, III, on forme l'anhydride époxy-1.4-tétrahydro-1.2.3.4-diphényl-1.4-naphtalènedicarboxylique-2.3, IV, facile à déshydrater en anhydride diphenyl-1.4-naphtalènedicarboxylique-

2.3, V; en décarboxylant le diacide correspondant, VI, on passe au diphénylnaphtalène, I.

Ces réactions ont été exécutées, sauf la dernière, par Weiss et Abeles (2), qui n'ont pas réussi la décarboxylation : les carboxyles ont tendance, en effet, à se souder aux phényles voisins, en formant une sorte de difluorénone, VII, plutôt qu'à perdre de l'anhydride carbonique.

a) En reprenant le travail, nous avons trouvé que cette diène-synthèse fournissait néanmoins un commode moyen d'accès au diphénylnaphtalène, à la condition de pratiquer la décarboxylation, non sur l'acide naphtalénique, mais, avant tout enlèvement d'eau, sur l'acide, VIII, correspondant au terme primitif de l'addition diénique, IV.

On constate alors que la décarboxylation se fait, non seulement régulièrement, mais avec une facilité inaccoutumée, puisqu'on



l'obtient par simple chauffage en acide acétique bouillant. Cette facilité est même telle qu'elle réclame une explication.

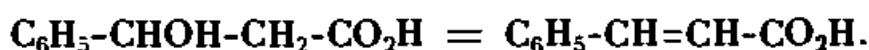
La raison nous paraît devoir être recherchée dans la position du carboxyle par rapport aux points d'attache de l'oxygène oxydique. Celui-ci s'appuie en β par rapport à chacun des deux carboxyles. Or, il est bien connu que les acides sont fragiles quand il sont substitués en β par des fonctions activantes, comme les fonctions aldéhyde, cétone, ester, nitrile. Sans doute, la fonction éther oxyde de l'époxyde n'est-elle pas à considérer comme assez activante en elle-même, pas plus que la fonction alcool correspondante; mais, il n'en est plus de même, quand elle est accompagnée, sur le même carbone, d'une substitution arylique et surtout de deux, comme ici où les carbones 1 et 4 sont diarylés par leur soudure au noyau voisin ainsi qu'à un phényle.

Déjà un seul aryle fournit un appoint de pouvoir activant assez fort pour mobiliser un peu le carboxyle, par exemple dans l'acide β -phényl-hydracrylique, puisque ce corps se décompose partiellement, par chauffage avec l'acide sulfurique étendu, en perdant de l'anhydride carbonique et de l'eau suivant l'équation :



Cette réaction n'est rien d'autre que celle qui se produit deux fois dans notre cas, ce qui se voit mieux si l'on considère le diacide, VIII, sous la forme dihydroxylée, IX, provenant de l'hydrolyse de la fonction éther oxyde interne ou époxyde de l'acide VIII.

Avec l'acide phénylhydracrylique, il est vrai, la décarboxylation n'est qu'une part accessoire de la réaction, car il se fait surtout de l'acide cinnamique par perte d'eau seule :



Avec le diacide VIII, au contraire, c'est la déshydratation simple qui passe à l'arrière plan, car on obtient un rendement de 50 0/0 en diphénylnaphtalène, I (double décarboxylation), et de 25 0/0 en acide diphénylnaphtoïque, X (monodécarboxylation), soit au total 75 0/0 de molécules ayant subi au moins une décarboxylation.

Un rendement aussi élevé s'expliquerait peut-être avec l'acide dihydroxylé hypothétique, IX, en raison de la diarylation des carbones en β par rapport au carboxyle. Mais rien ne prouve que cet acide se forme intermédiairement; d'ailleurs les réactions ne s'expliqueraient pas moins bien à partir de la structure, VIII, dans laquelle le pont oxydique crée, en outre, des tensions sûrement favorables à la réactivité de la molécule, donc à la mobilité des groupements.

b) Un autre fait nouveau qu'a révélé cette étude est la formation de deux isomères dans la diènesynthèse.

Les deux se font simultanément quel que soit le mode opératoire, mais l'un est en large prédominance à chaud, l'autre à froid. Le plus abondant à chaud se présente en aiguilles incolores, instantanément fusibles à 286-287°, et peu solubles dans tous les solvants; c'est le produit décrit par Weiss et Abeles (2).

Mais, quand on opère à la température ordinaire, on obtient surtout, à côté d'un peu de corps en aiguilles, des plaquettes incolores, instantanément fusibles à 232-234° avec resolidification sur le bloc, puis deuxième fusion, dont le point exact n'a pas pu être saisi à cause de la rapide décomposition de la masse. Ce produit se distingue encore de l'ancien par une solubilité plus grande et aussi par une plus grande instabilité, se manifestant par la régénération des constituants. Il se transforme en l'autre par simple chauffage au contact des solvants, c'est pourquoi, sans doute, il a échappé même aux auteurs qui, comme de Barry Barnett (3), ont fait la condensation à froid.

Les deux corps ont les mêmes réactions chimiques; en particulier, ils donnent de même le diphénylnaphtalène par le procédé décrit plus haut.

Nous nous sommes assuré que le nouveau produit constituait une espèce chimique distincte de l'ancien; car il aurait fort bien pu ne représenter qu'un autre état de solvation, ou encore une forme de polymorphisme. Son individualité chimique ressort nettement de sa composition centésimale, et, ensuite de son comportement général, spécialement de sa moindre stabilité chimique et des conditions de sa transformation isomérique.

Reste à rendre compte de cette isomérisation par les formules.

Il pourrait y avoir isomérisation de position, conformément à une judicieuse remarque de de Barry Barnett. Le diphénylisobenzofuran, en effet, présente deux accouplements diéniques aussi aptes l'un que l'autre à recevoir le philodiène, ce sont: le diène du noyau furanique et le diène du noyau orthoquinonique, II. Le premier donne le produit d'addition IV et le second le produit d'addition XL.

Toute plausible qu'elle soit, cette hypothèse ne peut pas être retenue, car le produit XI ne pourrait pas fournir de diphényl-1.4-naphtalène par décarboxylation et perte d'eau. De plus, le diphénylisobenzothiofène correspondant n'aurait pas de raison de refuser ce mode d'addition. Or, ce corps, tout comme le thiofène simple, ne réagit pas avec l'anhydride maléique (6); par suite, la partie active pour l'addition diénique ne se trouve pas dans le cycle hexagonal, elle n'est que dans le pentagone adjacent.

Il faut ajouter que de Barry Barnett n'avait pas supposé que la réaction pût prendre, même partiellement la deuxième direction.

An reste, il n'est pas nécessaire d'avoir deux sortes de réactions pour produire deux isomères, car la formule IV comporte l'isomérisation stéréochimique. Développons cette formule dans l'espace, suivant la représentation en perspective XII, où les traits grêles sont supposés se trouver dans le plan de la feuille, les traits renforcés en avant et les pointillés en arrière. Faisons pivoter cette construction autour de l'axe défini par les points d'attache des phényles, de manière à ramener en avant la fonction anhydride. Celle-ci occupe les positions XIII ou XIV, suivant que l'anhydride maléique s'est présenté par la gauche ou par la droite pour se fixer sur l'isobenzofuran, II. Malgré la présence de quatre carbones asymétriques, il n'existe que deux configurations diastéréoisomé-

riques, XIII et XIV, les autres étant supprimées par les relations de cyclisation et de symétrie qui limitent le nombre, soit des arrangements distincts, soit des structures réalisables. Tout au plus faudrait-il faire exception pour le schéma XV, caractérisé par la disposition *trans* de son groupe anhydride; malgré les tensions qu'il détermine, ce dispositif est peut-être aussi stable ici que dans les anhydrides transhydrophthaliques. De toute façon, comme il correspondrait à l'addition non plus d'anhydride maléique, mais de l'anhydride fumarique inconnu, il n'a pas été envisagé comme produit de la diènesynthèse, à moins de penser que celle-ci a lieu par *trans*-addition, ce qui imposerait également le mode *trans* à la dissociation; mais il faudrait alors faire la preuve d'un pareil mécanisme, par exemple en démontrant par le pouvoir rotatoire l'existence de la dissymétrie moléculaire qu'est seule à comporter la formule XV.

Il reste encore une difficulté : les deux acides formés par hydrolyse des deux anhydrides ne devraient pas être identiques; or, on n'a pas réussi à les différencier. A notre avis, il n'y a pas à en faire état pour la constitution, d'abord parce que les points de fusion de corps aussi instables que ces acides ne sont pas assez caractéristiques pour qu'on puisse affirmer leur identité. D'un autre côté, le passage d'un des anhydrides isomères à l'autre s'est révélé trop facile pour qu'on puisse affirmer qu'il n'ait pas lieu dans la réaction d'hydrolyse conduisant à l'acide.

De toute manière, la même objection serait valable contre les deux sortes d'isoméries envisagées ci-dessus.

D'autre part, si l'on admet une isomérisation de l'un des anhydrides lors de l'hydrolyse, on n'a plus les mêmes raisons d'écarter la structure XI pour représenter au moins l'isomère instable, sous le prétexte que cette structure est impropre à expliquer la formation de diphénylnaphtalène.

Malgré tout, comme l'addition en benzo reste improbable par manque de réactivité du cycle hexagonal, l'hypothèse qui nous paraît la plus vraisemblable est la diastéréoisomérisation exprimée par les formules XIII et XIV.

La nature stéréochimique possible de l'isomérisation de ces composés nous a incités à reprendre le travail de de Barry Barnett, en raison de l'opposition qui existe entre ses données et les nôtres. Bien qu'ayant opéré à froid, cet auteur (3) a obtenu l'isomère qui se forme à chaud d'après nos expériences. Nous nous sommes demandé si la différence ne proviendrait pas du solvant très spécial utilisé, c'est-à-dire le dichloréthylène $\text{CHCl}=\text{CHCl}$. Ce corps existe sous deux formes stéréoisomériques, dont l'une a un moment électrique permanent (4); cette polarité n'est-elle pas capable d'orienter la condensation diénique?

Le dichloréthylène commercial, ainsi qu'il ressort d'une étude approfondie due à Chavanne (5) est un mélange des deux isomères, dont la proportion à l'équilibre est de 80 0/0 environ pour l'isomère bouillant à 60°, celui qui a le moment électrique permanent. Nos essais ont porté sur un mélange bouillant à partir de 58°, donc très riche en cet isomère, et sur l'autre isomère pur, bouillant

à 48-49° : il n'a pas été constaté de différence entre les deux solvants, dans chacun desquels la réaction se produit de même et de même que dans un autre solvant, polaire ou non. Par suite, le corps fondant à 279°, qu'a trouvé de Barry Barnett, provient probablement de l'isomérisation à chaud, pendant les cristallisations de l'isomère fondant à 234°.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Anhydride époxy-1.4-tétrahydro-1.2.3.4-diphényl-1.4-naphtalènedicarboxylique-2.3 ($C_{24}H_{16}O_4$), IV.

Isomère ancien. La technique de Weiss, Abeles et Knapp (2) donne un produit qui, purifié dans l'acétate d'éthyle, fond instantanément à 286-287°; rendement 75 0/0.

Isomère nouveau. On mélange à froid, en présence d'un solvant quelconque, xylène, dichloréthylène, chloroforme, le diphénylisobenzofuran et l'anhydride maléique. La réaction commence aussitôt, en se manifestant par une coloration rouge fugace, puis la teinte baisse progressivement et il se dépose des cristaux en plaques avec une petite quantité d'aiguilles. On abandonne quelques heures à la température extérieure et l'on pratique la purification, en épuisant la masse cristalline à froid par l'acétate d'éthyle, ce qui laisse la majeure partie de l'isomère ancien; on termine par une recristallisation en acétate d'éthyle. A partir de 1 g. de diphénylisobenzofuran, dissous dans 50 cm³ de xylène anhydre, et de 0,5 g. d'anhydride maléique en 10 cm³ du même solvant, on a obtenu 0,93 g. de produit pur, soit environ un rendement de 65 0/0.

Cristaux en plaquettes, fondant instantanément à 232-234°; puis se resolidifiant pour fondre aussitôt en se volatilissant par suite de la dissociation.

Le corps est plus soluble et plus instable que l'ancien, en lequel il se transforme presque totalement par ébullition de la solution xylénique pendant une heure.

Analyse. — Trouvé : C, 78,35; H, 4,43. — Théorie pour $C_{24}H_{16}O_4$: 78,24 et 4,338.

Acide époxy-1.4-tétrahydro-1.2.3.4-diphényl-1.4-naphtalène-dicarboxylique-2.3 ($C_{24}H_{16}O_5$), VIII.

Les deux anhydrides précédents se dissolvent dans les alcalis par ouverture du cycle entre les carboxyles. Par déplacement, on obtient deux acides qui devraient avoir les configurations des anhydrides dont ils proviennent et qui, par suite, devraient être différents. Pourtant, nous n'avons pas réussi à les différencier. Ils ont des solubilités semblables, assez élevées dans l'acétate d'éthyle,

l'éther et l'acétone, faibles dans la ligroïne et le benzène. Sur le bloc, ils jaunissent dès 170°, puis fondent avec décomposition et volatilisation vers 232-234°.

Analyse. — Acide provenant de l'anhydride fus. 287° : C, 74,34 ; H, 4,57. Acide provenant de l'anhydride fus. 234° : C, 74,00 ; H, 4,87, — Théorie pour $C_{22}H_{16}O_2$: 74,61 et 4,69.

Etant donnée la facilité avec laquelle le produit d'addition dié-nique se dissocie et se reconstitue, rien n'empêche de penser que le traitement par les alcalis isomérisé l'un des deux anhydrides.

Diphényl-1.4-naphtalène ($C_{22}H_{16}$), I.

Quelle que soit son origine, l'acide se décarboxyle dans l'acide acétique à l'ébullition pendant 6 heures. On traite par l'eau, alcalinise très légèrement et épuise au benzène. L'extrait benzénique est purifié, soit par cristallisation dans l'alcool, soit par sublimation dans le vide; rendement 50 0/0. Le produit obtenu est le diphényl-1.4-naphtalène, I. Il fond instantanément à 135-136° [pour identification, voir (1)].

Analyse. — C, 94,14, H, 5,69. — Théorie pour $C_{22}H_{16}$: 94,24 et 5,76.

Acide diphényl-1.4-naphtalèncarboxylique-2 ($C_{23}H_{16}O$), X.

Les liqueurs alcalines contiennent l'acide diphényl-1.4-naphtalèncarboxylique-2, provenant d'une monodécarboxylation suivie d'une déshydratation qui stabilise le deuxième carboxyle : rendement 25 0/0.

On extrait et purifie le corps par les procédés usuels : il fond instantanément à 225-226°.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Ch. DUFRAISSE et R. PRIOU, *Bull. Soc. Chim.* (mémoire en cours d'impression).

(2) R. WEISS, A. ABELIS et E. KNAPP, *Mon.*, 1932, 61, 162.

(3) E. de BARRY BARNETT, *Chem. Soc.*, 1935, p. 1326.

(4) J. ERRERA, *J. Phys. Rad.* (6), 1925, 6, 390.

(5) G. CRAVATTE, *Bull. Soc. Chim. Belge*, 1912, 26, 287.

(6) Ch. DUFRAISSE et D. DANIEL, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, 4, 2063.

(Paris, Collège de France. Laboratoire de Chimie Organique.)

N° 60. — Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclanique, 1^{er} mémoire; par M. R. CORNUBERT.

(12.1.1938.)

Dans de précédents mémoires (1) nous avons montré que l'aldéhyde benzoïque permettait de distinguer les alcoylcyclohexanones des types :

(I) $-\text{CHR}.\text{CO}.\text{CH}_2-$ (II) $-\text{CR}_2.\text{CO}.\text{CH}_2$ (III) $-\text{CHR}.\text{CO}.\text{CHR}'-$

les cétones II donnant sauf exception (2) une combinaison benzylidénique, les cétones III fournissant presque toujours (3) une combinaison tétrahydropyronique, les cétones I engendrant sauf anomalie (2) une combinaison benzylidénique et pouvant également conduire à une combinaison tétrahydropyronique [les cétones du type $-\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CH}_2-$ conduisent évidemment en principe à une combinaison dibenzylidénique (2)].

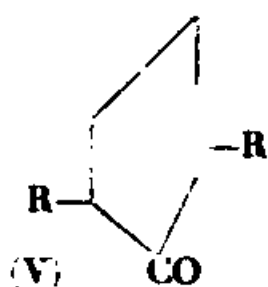
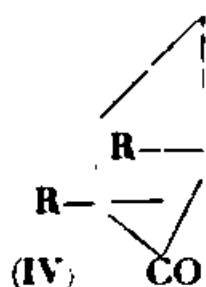
La constitution tétrahydropyronique de ces corps ayant été établie (4), ces corps étant donc des systèmes bicycliques, le benzaldéhyde pouvait également permettre la différenciation des formes stéréoisomères *cis* et *trans* IV et V des α,α' -dialcoyl- ou diarylcyclohexanones, par exemple :

(1) A. HALLER et R. CORNUBERT, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, 39, 1621; 1927, 41, 367. — R. CORNUBERT, H. LE BIHAN, Chr. BORREL, R. HUMEAU, et A. MAUVEL, *Bull. Soc. Chim.*, 1927, 41, 1077; 1929, 45, 1148; 1930, 47, 301; 1931, 49, 1229, 1238, 1248, 1260, 1381, 1468, 1487, 1498, 1515, 1523.

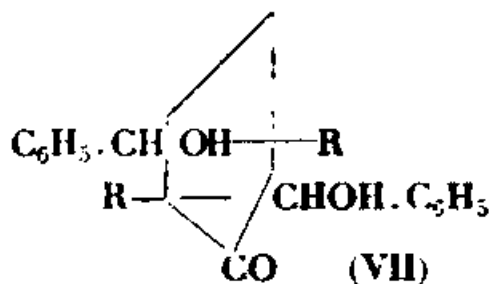
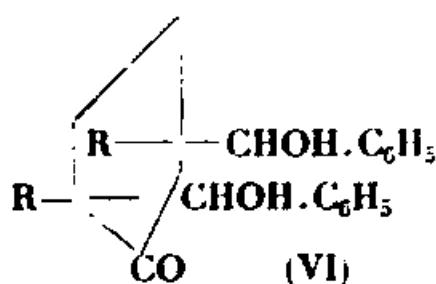
(2) Les exceptions décrites sont d'ailleurs douteuses; ayant relevé les propriétés de 112 alcoylcyclopentanones et alcoylcyclohexanones (*Bull. Soc. Chim.*, conférence 1927, 41, 541) nous n'avons trouvé dans la littérature que quatre cétones sur 48 ayant fonctionné anormalement vis-à-vis du benzaldéhyde : l' α -benzylcyclohexanone, la tétrahydrocarvone, la pulénone données comme ne se combinant pas, la β,β -diméthylcyclohexanone décrite comme ne fournissant qu'une combinaison monobenzylidénique. Or nous avons pu montrer que l' α -benzylcyclohexanone (*Bull.*, 1931, 49, 1498) et la pulénone (*Bull.*, 1931, 49, 1238) engendrent sans difficulté une combinaison benzylidénique. Quant à la combinaison monobenzylidénique de β,β -diméthylcyclohexanone nous lui assignons la formule situant le groupe benzylidénique en α' d'après nos précédents résultats (résumés dans *Bull.*, 1935, 2, 135) faisant ressortir la diminution d'activité des atomes d'hydrogène en α lorsqu'existent des groupes alcoyle en β .

(3) Nous avons relaté précédemment (*Bull.* 1929, 45, 1150) que seule de 17 cétones de ce type, l' α,α' -dibenzylcyclohexanone n'avait pas donné de combinaison tétrahydropyronique; comme nous l'indiquons dans l'un des mémoires qui vont suivre, nous avons réussi à faire réagir cette cétone avec le benzaldéhyde, et ceci avec un excellent rendement. De même l' α,α' -dibenzylcyclopentanone a engendré une combinaison tétrahydropyronique (voir l'un des mémoires suivants); par contre l' α,α' -diisopropylcyclopentanone devient notre seule exception (*Bull.*, 1935, 2, 207).

(4) R. CORNUBERT et P. ROBINET, *Bull.*, 1933, 53, 619.



On peut en effet considérer les combinaisons tétrahydropyroniques comme les produits de déshydratation des diols VI et VII.



et l'on conçoit que le diol VI puisse se déshydrater pins aisément que le diol VII. Nous avons par suite cherché à préparer des α,α' -dialcoyl- ou diarylcyclanones stéréoisomères. Notre effort s'est porté sur les séries cyclopentanique et cyclohexanique, plus rarement sur la série cycloheptanique, de façon à comparer ces séries entre elles et à essayer d'apporter une contribution à la représentation stéréochimique du cycle cyclohexanique.

Mais au cours des recherches précédemment visées (1), nous avons eu l'occasion de rencontrer divers dérivés pouvant être des stéréoisomères, telles des combinaisons tétrahydropyroniques ou des oximes, et de pressentir l'isolement de combinaisons benzyldéniques stéréoisomères. Nous avons par suite poursuivi l'étude de ces substances monocyclaniques dans le but de les isoler avec le nombre maximum d'isomères et de voir si ce nombre est compatible ou non avec la théorie du noyau plan et tendu de Baeyer qui jusqu'ici permet seule la prévision de ce nombre.

Nous n'entrerons pas dans le détail des représentations cyclohexaniques mais développerons les idées suivantes :

1° Divers faits ne sont pas compatibles avec la théorie des noyaux plans et tendus ; ce sont : les gradations et dégradations cycliques, la synthèse des cyclanones supérieures, la découverte de dérivés bicyclaniques présentant des phénomènes d'isomérisation inexplicables par la théorie de Baeyer (décahydro-naphtalènes, etc.), l'action de l'acide borique ou de l'acétone sur les cycloheptanediols stéréoisomères, etc. ;

2° Si la connaissance de ces faits doit entraîner l'abolition de l'usage de la théorie des noyaux plans et tendus et avoir pour conséquence l'emploi de la théorie des noyaux gauches et non tendus de Sachse, le nombre des isomères chez les corps ne comportant qu'un noyau cyclanique peut être supérieur à celui qu'on déduit de la structure plane de ces cycles ; ainsi les substances monocyclaniques comportant deux substitutions sur des atomes de carbone

nucléaires différents, peuvent alors se concevoir sous plus de deux formes stéréoisomères.

Or chaque fois qu'un auteur a annoncé l'isolement d'isomères en surnombre par rapport aux prévisions déduites de la théorie des noyaux plans et tendus, son résultat a été infirmé soit par lui-même soit par un autre chimiste ; rappelons rapidement ces divers faits.

a) Vavon et Mitschovitch s'étant trouvés en présence de trois alcools répondant à la composition des α -cyclohexylcyclohexanols (5) ont montré que l'un d'eux était le cyclohexylcyclopentylcarbinol (6) l'action du chlorocyclohexanol sur le chlorure de cyclohexylmagnésium s'étant accompagné d'une transposition.

b) Schrauth et Görig (7), déshydratant les cyclohexylcyclohexanols et hydrogénant les carbures éthyléniques formés, ont annoncé l'isolement de trois dicyclohexyles, mais W. Hücker et Neunhöffer (8) reprenant leur travail, ont montré que la déshydratation ne fournit que deux carbures, le Δ_1 -cyclohexylcyclohexène et le cyclohexylméthyl- Δ_1 -cyclopentène.

c) Khudrat-I-Khuda (9) a fait part de l'isolement de quatre formes de l'acide 4-méthylcyclohexane-1-acétique-1-carbonique, mais Goldschmidt et Gräfinger (10) ont montré qu'il n'existait que deux isomères et que ceux-ci donnaient deux combinaisons moléculaires présentant sensiblement les points de fusion des autres acides de Khudrat-I-Khuda ; d'ailleurs la simple lecture du mémoire de ce dernier laissait planer des doutes sur l'autonomie des isomères du fait de certaines constantes.

d) Zelinsky et Tarassowa (11) font mention de deux semicarbazones qu'ils considèrent comme étant celles des acétylcyclohexanes *cis* et *trans* ; pour Dey et Linstead (12) la possibilité que l'un d'entre eux soit un acétylméthylcyclopentane n'est pas exclue à cause de l'emploi du chlorure d'aluminium comme agent de condensation ; nous pensons que les très intéressants travaux de Zelinsky nécessitent des précisions nouvelles.

e) Khudrat-I-Khuda (13) a déclaré que la β,β -diméthylcyclohexanone existe sous deux formes ; mais Dey et Linstead (12) ont établi qu'il n'en est rien, et qu'une transposition cyclique s'est produite au cours des opérations (réduction de Clemmensen) conduisant à l' α,β,β -triméthylcyclopentanone à côté de la β,β -diméthylcyclohexanone.

De plus il n'a pu être préparé plus de deux α -cyclohexylcyclohexanols (8) (14).

(5) VAVON et MITSCHOVITCH. *Bull.*, 1928, 43, 429.

(6) VAVON et MITSCHOVITCH, *Bull.*, 1928, 43, 808 ; 1929, 45, 961.

(7) SCHRAUTH et GÖRIG, *Ber.*, 1928, 56, 1900.

(8) HÜCKEL et NEUNHÖFFER. *Lieb. Ann.*, 1930, 477, 106.

(9) KHUDRAT-I-KHUDA, *J. Ind. Chem. Soc.*, 1931, 8, 277.

(10) GOLDSCHMIDT et GRÄFINGER, *Ber.*, 1935, 68, 279.

(11) ZELINSKY et TARASSOWA, *Lieb. Ann.*, 1934, 508, 115.

(12) DEY et Linstead *J. Chem. Soc.*, 1935, 1063.

(13) KHUDRAT-I-KHUDA, *Nature*, 1933, 132, 210.

(14) VAVON et MITSCHOVITCH, *C. R.*, 1928, 186, 702.

De même Wightman (15) a préparé l'acide cyclohexane-1.1-dicarboxique de deux manières différentes; il a éthérifié l'un des carboxyles et amidifié l'autre; ces deux procédés auraient dû conduire à des transformations différentes de chaque carboxyle: or il n'a été obtenu qu'une seule substance (16).

Jusqu'ici donc les prévisions basées sur la théorie du noyau plan, n'ont pu être infirmées.

C'est en 1927 que nous avons engagé les recherches dont nous allons commencer ici la description détaillée. Ces expériences, qui ont donc pour but d'apporter une contribution à l'étude comparée des noyaux cyclaniques en C_5 , C_6 et C_7 et de leur représentation stérique, ont été réalisées et se poursuivent toujours dans les directions suivantes: 1° α, α' -dialcoyl- et diarylcyclanones stéréoisomères; 2° combinaisons benzylidéniques et dibenzylidéniques stéréoisomères; 3° combinaisons tétrahydropyroniques stéréoisomères; 4° oximes et amines stéréoisomères.

Des travaux publiés par d'autres auteurs nous obligent à rédiger ces mémoires détaillés à un moment où nous ne pouvons dégager que des conclusions provisoires; nous résumerons nos résultats actuels de la manière suivante. Le nombre des isomères cyclohexaniques isolés par nous est en harmonie avec la représentation plane de ce cycle, c'est-à-dire que nous avons trouvé le nombre voulu d'isomères ou un nombre inférieur; cependant le cas de l' α, α' -dibenzylcyclohexanone que nous obtenons sous trois formes reste une exception possible (l'étude de cette substance se poursuit). Pour ce qui est du noyau cyclopentanique, l'étude des corps trouvés en surnombre a montré qu'il ne s'agissait pas d'espèces chimiques définies: une troisième benzylidènebenzylcyclopentanone était un polymère, une troisième α, α' -dihexahydrobenzylcyclopentanone était une solution solide des stéréoisomères *cis* et *trans*; il reste ici un cas litigieux, celui d'une troisième benzylidène- α -méthylcyclopentanone que nous n'avons jamais pu reproduire.

Les mémoires qui suivent seront donc avant tout descriptifs et, contrairement à ce que nous aurions voulu faire, nos conclusions définitives seront publiées ultérieurement. Nous tenons dans tous les cas à adresser dès maintenant à M. le Ministre de l'Éducation nationale nos très vifs remerciements pour les subventions qu'il a bien voulu mettre à notre disposition sur les crédits de la Caisse nationale de la Recherche scientifique.

(Faculté des Sciences de Nancy.)

(15) WIGHTMAN, *J. Chem. Soc.*, 1926, 129, 2541.

(16) Dans un autre ordre d'idées WERNER et CONRAD (*Ber.*, 1899, 32, 3046) n'ont pu dédoubler l'acide *cis*-orthohexahydrophthalique et BORSEKEN et BECK (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1925, 44, 841) n'ont pu dédoubler l'acide méta (la forme rigide permettait de concevoir une asymétrie), VAYON et PEIGNIER (*Bull.*, 1929, 45, 293) ont montré que la saponification de l'o-hexahydrophthalate acide de méthyle *cis* (actif) donne un diacide inactif.

N° 61. — Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclanique (2^e mémoire). Combinaisons monobenzylidéniques stéréoisomères; par MM. R. CORNUBERT, M. ANDRÉ, M. DE DEMO, R. JOLY, P. LOUIS, P. ROBINET et A. STRÉBEL.

(12.1.1938.)

Dans ce mémoire et dans les deux suivants, les auteurs montrent que plusieurs benzylidène- α -alcoyl- (ou aryl)-cyclanones présentent le phénomène de l'isomérisie éthylénique; ils n'ont pu isoler plus d'isomères que ne permet d'en prévoir la théorie des noyaux cyclaniques plans.

L'étude, effectuée en 1928 par l'un de nous et M. Borrel, du produit d'action de l'aldéhyde benzoïque sur l' α -méthylcyclohexanone sous l'influence de l'acide chlorhydrique (1), sans nous mettre d'une façon rigoureuse sur la voie d'une combinaison benzylidénique stéréoisomère du corps solide F. 62° précédemment décrit (2), nous avait cependant paru susceptible d'être approfondie; cette réaction fournissait en effet un produit régulièrement liquide dont il avait été possible d'isoler une semicarbazone de teneur en azote très voisine de celle de la semicarbazone de la combinaison benzylidénique F. 62° mais de point de fusion très différent. Une étude similaire poursuivie sur l' α -méthylcyclopentanone (3) avait donné des résultats plus précis; il avait pu être obtenu deux combinaisons benzylidéniques l'une solide et pure F. 57°, l'autre liquide, *a priori* impure, conduisant respectivement à des semicarbazones fondant à des températures différentes.

L'isolement par l'un de nous en 1930 d'une deuxième dibenzylidèncyclopentanone (4) nous incitait définitivement à explorer ce domaine de la stéréochimie des benzylidène- et dibenzylidèncyclanones à peine étudié jusque-là. Très peu d'auteurs en effet se sont intéressés à l'isomérisie éthylénique chez les combinaisons benzylidéniques cyclaniques; nous n'avons pu trouver que les cas suivants: Martine (5), traitant la menthone par le benzaldéhyde, a séparé deux benzylidènementhones, Gagnon (6) a obtenu deux benzylidènehydrindanones.

Avant de décrire l'étude systématique à laquelle nous nous sommes livré dans le but d'isoler des couples de stéréoisomères et éventuellement d'obtenir plus de deux combinaisons benzylidéniques, nous rappellerons que les benzylidène- α -alcoyl- (ou aryl)-cyclanones racémiques ne peuvent exister que sous deux formes

(1) R. CORNUBERT et Chr. BORREL, *Bull.*, 1934, 49, 1383.

(2) A. HALLER et R. CORNUBERT, *Bull.*, 1926, 39, 1621.

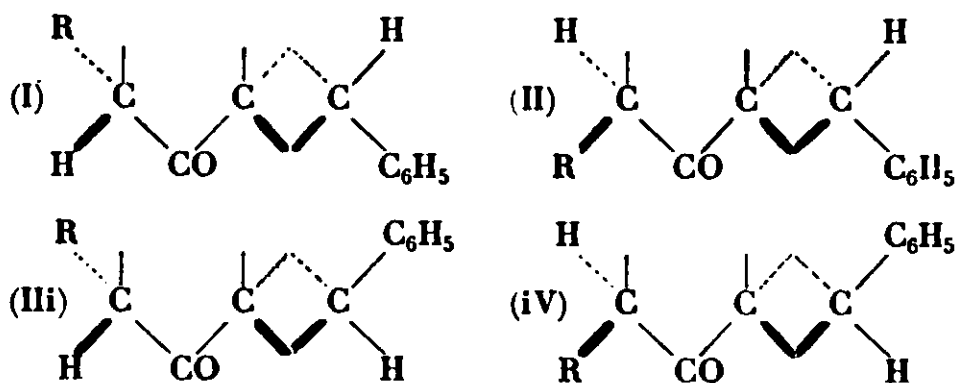
(3) R. CORNUBERT et Chr. BORREL, *Bull.*, 1929, 45, 1155 et 1930, 47, 318.

(4) CORNUBERT, *C. R.*, 1930, 190, 440.

(5) MARTINE, *Ann. Chim. Phys.*, 1904, 3, 71.

(6) GAGNON, *Ann. Chim.*, 1929, 12, 296.

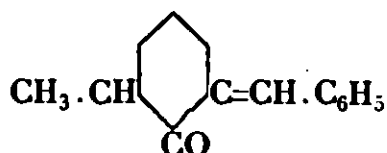
stéréoisomères en admettant la représentation plane de Baeyer (7).



les corps I et III étant respectivement les énantiomorphes de II et IV.

a) *Combinaisons benzyldéniques d' α -méthylcyclohexanone*

(MM. P. Louis et P. Robinet).



En nous inspirant des résultats rappelés au début de ce mémoire (1), nous avons préparé deux benzyldène- α -méthylcyclohexanones, l'une solide F. 62° par condensation au méthylate de sodium, l'autre liquide sous l'influence de l'acide chlorhydrique, ces deux corps présentant entre eux une différence de point d'ébullition d'environ 15°. Nous nous sommes assuré de la constitution de ces corps : a) ils donnent des oximes et des semicarbazones différentes ; b) l'hydrogénation de leur double liaison conduit à la même α -méthyl- α' -benzylcyclohexanone ; c) la dégradation permanganique de l'isomère solide a conduit à l'acide benzoïque et à l'acide α -méthyladipique, celle de l'isomère liquide n'a fourni que l'acide benzoïque (l'acide α -méthyladipique ayant dû être dégradé).

Nous avons alors tenté d'accorder une formule spatiale à chacun de ces isomères. A cet effet nous avons étudié l'activité du carbonyle et celle de la liaison double; nous avons observé que le carbonyle de l'isomère solide réagit plus vite par oximation et par transformation en semicarbazone que celui de l'isomère liquide, et que la liaison double de l'isomère solide réagit plus vite par hydrogénation au nickel, par oxydation à l'air et par oxydation permanganique que celle de l'isomère liquide; par contre l'isomère liquide a fourni une oximinoxime et une oxime tandis que l'isomère solide n'a engendré qu'une oxime. Il y a donc un parallélisme assez pro-

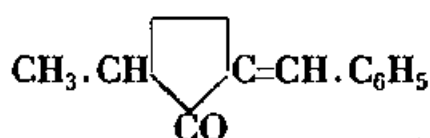
(7) Les traits simples représentent des valences situées dans le plan de la feuille; les traits gras correspondent à des valences placées en avant de la feuille et les traits pointillés à des valences se trouvant en arrière de la feuille.

fond entre ces deux modes d'activité de la molécule; *a priori* la formule I-II doit revenir à l'isomère liquide car l'activité fonctionnelle du groupe cétonique est d'autant plus faible que des constituants hydrocarbonés (ici le groupe phényle) en sont plus rapprochés; la formule III-IV reviendra alors évidemment à l'isomère solide.

Nous avons noté le passage possible de l'isomère solide F. 62° à l'isomère liquide par action de l'acide chlorhydrique; de plus, nous inspirant de la transformation de la dibenzylidènecyclopentanone sous l'influence de la chaleur, nous avons tenté, mais en vain, d'isomériser le dérivé solide en dérivé liquide par chauffage.

b) *Combinaisons benzylidéniques d' α -méthylcyclopentanone*

(MM. P. Louis et A. Strébel).



En nous appuyant sur les résultats précédemment relatés, nous avons engagé l'étude systématique de ces corps.

Par condensation de l' α -méthylcyclopentanone et du benzaldéhyde sous l'influence du méthylate de sodium, nous avons retrouvé la combinaison benzylidénique F. 57° de semicarbazone F. 205° déjà décrite (3); par l'acide chlorhydrique nous avons obtenu un produit liquide qui a conduit à une semicarbazone F. 181° dont l'hydrolyse a engendré une combinaison benzylidénique liquide. Ce corps F. 57° et ce liquide sont des stéréoisomères; ils donnent en effet des dérivés carbonyliques différents et leur hydrogénation fournit la même α -méthyl- α' -benzylcyclopentanone. De plus il y a possibilité de passer de l'isomère solide à l'isomère liquide non seulement sous l'influence de l'acide chlorhydrique, mais encore sous l'influence de la chaleur, ce que nous n'avons pu observer dans le cas précédent.

Nous avons donc obtenu deux stéréoisomères. Or Speranski (8) a décrit une benzylidène- α -méthylecyclopentanone F. 124° dont il n'a malheureusement pas préparé de dérivés, et l' α -méthylcyclopentanone racémique ne peut donner que deux stéréoisomères. Nous avons par suite cherché à reproduire ce corps F. 124° en utilisant naturellement le mode opératoire indiqué par Speranski. La cétone employée pour les expériences que nous venons de résumer a été d'abord utilisée; elle provenait de la saponification du méthylcyclopentanone-carbonate d'éthyle; malgré la systématique à laquelle nous nous sommes astreint, nous n'avons pu trouver que l'isomère solide F. 57° à côté d'un cétoalcool dont la déshydratation a fourni l'isomère F. 57°. Or Speranski avait préparé son α -méthylcyclopentanone à partir de l'acide α -méthyladipique; pensant qu'une impureté due à cette méthode pouvait intervenir cata-

(8) SPERANSKI, *J. Chim. Phys. Russe*, 1904, 34, 10.

lytiquement, nous avons préparé l' α -méthylcyclopentanone à partir de l'acide α -méthyladipique en cyclisant par la méthode de Blanc à l'anhydride acétique. Cette nouvelle cétone a fourni la même combinaison benzylidénique F. 57° et le même cétoalcool que précédemment; toutefois le rendement en ce dernier s'est trouvé quintuplé. Speranski ayant préparé son acide α -méthyladipique par la méthode de Perkin (9) tandis que nous l'avions obtenu à partir de l' α -méthylcyclopentanone-carbonate d'éthyle, nous avons essayé d'utiliser également la méthode de Perkin; pour une raison qui nous échappe, la condensation du triméthylènedicarbonat d'éthyle et du méthylmalonate d'éthyle ne nous a pas donné le corps cherché. Faute de temps nous avons dû abandonner cette question et nous n'avons pas encore eu le loisir de la reprendre.

Toutefois un résultat inattendu concernant la benzylidène- α -benzylcyclopentanone (voir plus loin) nous avait laissé l'espoir d'atteindre ce corps F. 124°; ce résultat inattendu nous avait fait penser que le corps F. 124° pouvait être un polymère du corps F. 57°. A cet effet cet isomère F. 57° a été soumis à une irradiation ultra-violette provenant d'une lampe ultrasol Philips; ce mode de travail ne nous a pas permis de retrouver la moindre trace du corps F. 124° et nous a fait observer une fixation d'une molécule d'oxygène.

Nous avons donc isolé deux corps l'un solide F. 57°, l'autre liquide qui sont sûrement des benzylidène- α -méthylcyclopentanones stéréoisomères, et il a été décrit par Speranski un corps F. 124° qui serait une combinaison benzylidénique d' α -méthylcyclopentanone. Si cet auteur n'avait pas donné de ce corps une analyse correcte, nous aurions conclu qu'il avait isolé la combinaison tétrahydropyronique d' α -méthylcyclopentanone F. 125° (10) mais rien ne nous autorise à envisager pareille conclusion. Nous laissons donc sans résolution un problème fondamental pour l'objectif qui nous occupe.

c) *Combinaisons benzylidéniques d' α -benzylcyclopentanone*
(MM. M. De Demo, P. Louis et A. Strébel).



Au cours d'expériences ayant pour but la préparation d' α, α' -dibenzylcyclopentanones, nous avons été amené à préparer la benzylidène- α -benzylcyclopentanone sous l'influence du méthylate de sodium et avons obtenu un solide F. 129-130°; une hydrogénation partielle de la dibenzylidèncyclopentanone nous a également fourni ce corps, simultanément nous avons isolé une petite quantité d'une substance F. 240° ayant également la composition d'une

(9) PERKIN, *Chem. Soc.*, 1895, 67, 112.

(10) R. CORNUBERT et Chr. BORREL, *Bull.*, 1929, 45, 1156.

benzylidènebenzylcyclopentanone. Mais les précédentes condensations à l'acide chlorhydrique laissaient pressentir l'existence d'un isomère liquide. Effectivement la condensation de l' α -benzylcyclopentanone et du benzaldéhyde sous l'influence de l'acide chlorhydrique, a fourni un liquide ayant encore la composition d'une benzylidènebenzylcyclopentanone.

Divers passages de l'une de ces formes à l'autre ont pu être notés ; d'abord nous avons observé que le corps F. 130° se transforme spontanément, en plusieurs mois, en le corps F. 240°, mais cette transformation n'est que partielle ; elle est au contraire rapide et pratiquement totale sous l'influence d'un rayonnement ultra-violet. De plus la forme F. 130°, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, se convertit en la forme liquide et en une trace de la forme F. 240°.

Nous nous trouvons donc encore en présence de trois formes alors qu'on ne peut concevoir que deux benzylidènebenzylcyclopentanones racémiques. L'étude détaillée de ces trois corps nous a conduits aux résultats suivants ;

Le corps F. 130° donne une semicarbazone F. 207-208°, une oxime F. 108-109° ; son hydrogénation catalytique fournit l' α, α' -dibenzylcyclopentanone ; il est oxydable par le permanganate ; l'étude ébullioscopique montre que ce corps n'est que légèrement associé dans le benzène ; le rayonnement ultraviolet le transforme rapidement en le corps F. 240°.

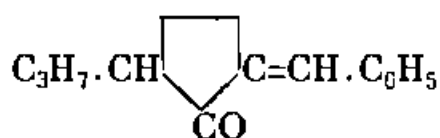
Le corps liquide engendre une semicarbazone F. 161° et une oxime F. 174° ; son hydrogénation conduit aussi à l' α, α' -dibenzylcyclopentanone ; une ébullioscopie dans le benzène lui assigne un poids moléculaire normal ; le rayonnement ultraviolet provoque une fixation d'une molécule d'oxygène.

Le corps F. 240° ne présente aucune des propriétés précédentes ; il ne donne pas de dérivés carbonyliques, il n'est pas convertible en α, α' -dibenzylcyclopentanone, il n'est pas oxydable par le permanganate ; une ébullioscopie dans le benzène lui assigne un poids moléculaire triple de la valeur normale, et sa distillation régénère presque totalement le corps F. 130°.

En conséquence la forme F. 130° et la forme liquide sont des stéréoisomères, la forme F. 240° est un polymère de l'isomère F. 130° et il n'existe bien que deux benzylidène- α -benzylcyclopentanones stéréoisomères conformément à la théorie.

d) *Combinaisons benzylidéniques d' α -isopropylcyclopentanone*

(MM. P. Louis et A. Strébel).



En accord avec Wallach (11) nous avons trouvé que l' α -isopro-

(11) WALLACH, *Lieb. Ann.*, 1912, 394, 370.

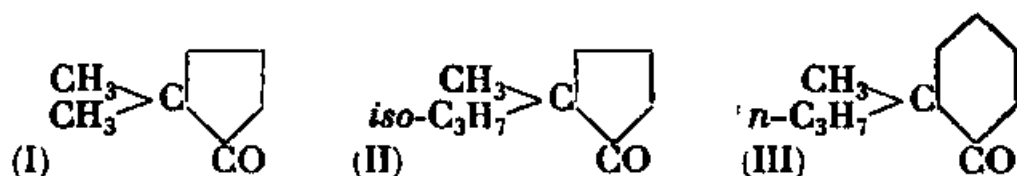
pyl-cyclopentanone fournit une combinaison benzylidénique solide F. 79-80° sous l'influence du méthylate de sodium, et, comme le laissait prévoir une de nos précédentes expériences (12), cette cétone engendre une combinaison benzylidénique liquide sous l'influence de l'acide chlorhydrique. Ces deux corps sont des stéréoisomères car ils donnent des semicarbazones différentes : ici encore nous avons pu noter que la semicarbazone F. 206-207° de l'isomère solide se forme plus facilement que celle F. 169-170° de l'isomère liquide. Par contre nous n'avons pu préparer d'oxime. Nous avons également cherché à voir si l'activité de la liaison double de chaque isomère variait encore dans le même sens que celle du groupe carbonyle ; malheureusement ici les vitesses de décoloration du permanganate ont été sensiblement les mêmes dans les deux cas.

e) *Combinaisons benzylidéniques diverses*

(M. P. Louis).

Les quatre cyclanones qui précèdent, toutes monosubstituées en α par rapport au carbonyle, nous ont donc donné deux combinaisons benzylidéniques stéréoisomères, l'une solide, l'autre liquide ; mais il faut remarquer cependant que toutes les cyclanones monosubstituées en α ne fournissent pas deux combinaisons benzylidéniques stéréoisomères ; l'un de nous a en effet montré avec M. Maurel (13) que l' α -benzylcyclohexanone conduit à la même combinaison benzylidénique F. 76° soit par le méthylate de sodium soit sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

En utilisant les mêmes modes opératoires nous avons essayé de retrouver ces résultats en nous adressant à des cyclanones disubstituées car, pour ces substances, il faut aussi prévoir l'existence de deux combinaisons benzylidéniques stéréoisomères ; or l' α,α -diméthylcyclopentanone I, l' α,α -méthylisopropylcyclopentanone II, l' α,α -méthylpropylcyclohexanone III n'en ont donné qu'une, solide dans les trois cas :



Nous avons essayé de transformer la benzylidène- α -méthyl-isopropylcyclopentanone solide en un isomère liquide soit par chauffage soit sous l'influence de l'acide chlorhydrique, mais nous n'avons pu réussir cette isomérisation.

La constitution des cyclanones influe donc grandement sur la possibilité d'obtention des deux stéréoisomères dont on prévoit l'existence en s'appuyant sur la théorie des noyaux plans, et il paraît difficile de ramener la paresse de production de l'isomère

(12) R. CORNUBERT et Chr. BORREL, *Bull.*, 1930, 47, 958.

(13) R. CORNUBERT et A. MAUREL, *Bull.*, 1931, 49, 1512.

liquide à l'encombrement de l'espace par le deuxième groupe alcoyle; il faut au contraire concevoir une action à distance.

f) *Altération des combinaisons monobenzylidéniques à l'atmosphère*
(MM. M. André, R. Joly, P. Louis, P. Robinet, A. Strébel).

Ayant eu à maintes reprises l'occasion de préparer la benzylidène- α -méthylcyclohexanone F. 62°, nous avons conservé plusieurs échantillons de ce corps pendant un temps plus ou moins long. Nous avons ainsi constaté qu'ils prenaient des teintes variant du jaune au brun clair, la teinte étant brune à la surface, et que le point de fusion changeait. De ce produit altéré nous avons isolé une substance F. 122-123° correspondant à une fixation d'une molécule d'oxygène sur la combinaison benzylidénique; *a priori* la molécule d'oxygène avait dû se fixer sur la liaison double et nous devions nous trouver en présence d'un peroxyde. Un fait a été acquis en faveur de cette constitution peroxydique: une solution alcoolique d'iodure de potassium, mise en présence de ce corps, a donné une coloration jaune; nous avons noté de plus que ce corps, insoluble dans l'eau, est soluble sans effervescence dans une solution aqueuse de carbonate de sodium.

De la même façon la benzylidène- α -méthylcyclopentanone F. 57° se transforme progressivement en un produit pâteux et fixe une molécule d'oxygène. Par contre la benzylidène- α -méthylcyclohexanone liquide n'a fixé en deux ans qu'une quantité relativement faible d'oxygène. Il faut donc conserver ces substances en tubes scellés.

Nous n'avons pas approfondi l'étude de ces substances sur-oxygénées, mais nous avons repris les points de fusion de diverses combinaisons benzylidéniques que nous conservions dans l'obscurité en flacons fermés. Les combinaisons benzylidéniques des cyclohexanones suivantes ont été retrouvées inaltérées (les nombres entre parenthèses représentent la durée de séjour dans la collection du laboratoire):

$\alpha\alpha$ -diméthyl-	(6 ans)	$\gamma\alpha\alpha$ -triméthyl-	(2 ans)
$\alpha\alpha$ -méthyléthyl-	(17 ans)	$\alpha\alpha$ -dipropyl-	(1 an 1/2)
$\alpha\alpha$ -méthylbenzyl-	(9 ans)	β -méthyl- α' α' -dipropyl-	(4 ans)
$\beta\alpha'\alpha'$ -triméthyl-	(4 ans)	γ -méthyl- $\alpha\alpha$ -diallyl-	(17 ans)
		β -méthyl- α' α' -diallyl-	(17 ans)

Celle d' α,α -méthylpropylcyclohexanone F. 25° a été retrouvée liquide à la fin d'un hiver; par contre celle d' α -benzylcyclohexanone (F. 76°) a été retrouvée, au bout de 8 ans, suintant à 85° et fondant à 107° (clarté à 153°) ce qui correspond à une polymérisation comme nous le verrons plus loin; de même la benzylidènebenzylpropylcyclohexanone, liquide visqueux, a été retrouvée au bout de 8 ans polymérisée en un liquide extraordinairement visqueux. L'existence d'un deuxième groupe alcoyle en α , a donc, ici encore, une grosse influence sur la liaison double.

Cette fixation d'oxygène est grandement accélérée par une irradiation ultraviolette; la benzylidène- α -méthylcyclohexanone a

redonné le même solide F. 122-123°; la benzylidène- α -méthylcyclopentanone a également fourni des cristaux, tandis que les benzylidèneisopropylcyclopentanones n'ont donné que des produits huileux. Il en a été de même de la benzylidène- α -benzylcyclopentanone liquide. Seul donc l'isomère solide de cette dernière a été trimérisé par le rayonnement ultraviolet. Cette faculté de polymérisation, qui dépend évidemment de la structure, paraît due à l'existence du groupe benzyle car la benzylidène- α -benzylcyclohexanone F. 76° subit également une polymérisation dans les mêmes conditions; le phénomène est cependant beaucoup plus lent et la polymérisation paraît d'ordre nettement plus élevé.

Ici encore l'existence d'un deuxième groupe alcoyle en α a pour conséquence de ralentir très fortement l'effet du rayonnement ultraviolet; les benzylidène- α,α -diméthyl- et α,α -méthyl-éthylcyclohexanones fondant respectivement à 82 et 78°, ont vu leur point de fusion ne s'abaisser qu'à 80 et 76° après 250 heures environ d'irradiation.

En résumé plusieurs benzylidène- α -alcoyl- (ou aryl)-cyclanones ont fait retrouver l'isomérisation éthylénique sans qu'on puisse déceler un nombre de stéréoisomères supérieur aux prévisions découlant de la théorie des noyaux plans; toutes les benzylidène- α -alcoyl- (ou aryl)-cyclanones ne permettent cependant pas l'isolement des deux stéréoisomères possibles. Les combinaisons benzylidéniques de ce type ne sont ordinairement pas stables; à l'atmosphère elles fixent généralement plus ou moins vite une molécule d'oxygène, mais les cétones benzylées se polymérisent, sous leur seule forme solide semble-t-il. Ces phénomènes d'altération sont accélérés par le rayonnement ultra-violet.

Avec les benzylidène- α,α -dialcoyl- ou alcoylarylcyclanones une seule forme a pu être préparée, et cette forme est stable à l'air; elle ne paraît se modifier que lentement sous l'influence du rayonnement ultraviolet; ici encore une cétone benzylée s'est polymérisée à la longue.

(Faculté des Sciences de Nancy.)

N° 62. — Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclanique (3^e mémoire). — Benzylidène- α -méthylcyclopentanones et cyclohexanones stéréoisomères; par MM. R. CORNUBERT et P. LOUIS.

(12.1.1938.)

Ce mémoire représente le développement expérimental du 2^e mémoire de cette série pour ce qui concerne les corps indiqués dans le présent titre.

I. — BENZYLIDÈNE- α -MÉTHYLCYCLOHEXANONES STÉRÉOISOMÈRES.

Nous rappelons que l' α -méthylcyclohexanone se condense avec le benzaldéhyde sous l'influence du méthylate de sodium en don-

nant une combinaison benzylidénique F. 60° de semicarbazone F. 204°, tandis que l'acide chlorhydrique agissant sur le mélange de ces deux corps conduit à un liquide ayant sensiblement le même point d'ébullition; de ce liquide nous avons pu isoler soit la précédente semicarbazone soit une autre semicarbazone F. 171° (les points de fusion des semicarbazones ayant été pris simultanément (1)). De nouveaux essais effectués par l'un de nous (R. C.) et M. Robinet ont montré que la condensation chlorhydrique peut conduire à la production simultanée des deux semicarbazones; de plus en recueillant la semicarbazone par dépôts successifs, nous avons observé, encore avec M. Robinet, que la semicarbazone F. 204° se dépose la première, ceci quelle que soit la teneur en alcool du mélange hydroalcoolique servant de milieu de réaction lors de la préparation de la semicarbazone. Les points de fusion des deux semicarbazones ont alors été reconnus être 212 et 183. L'analyse de cette semicarbazone F. 183° a révélé une identité de composition avec celle issue de la combinaison benzylidénique F. 60° :

(N tr. : 16,5; th. p. $C_{12}H_{10}ON_2$: 16,4).

Enfin, toujours avec M. Robinet, il a été noté que l'hydrolyse de la semicarbazone F. 212° donne un solide F. 62-63° (identique au corps F. 60° précédemment décrit), et que celle de la semicarbazone F. 183° engendre un liquide dont l'analyse montre qu'il s'agit d'un isomère du solide F. 62° :

Analyses. — ($C_{12}H_{10}O$) tr. : H 7,85. 8,21 ; 8,08; 8,02 (th. : 8,00) C 83,42 ; 84,20 ; 83,72 ; 83,90 (th. : 84,00).

C'est sur ces bases qu'a été engagée avec M. Louis l'étude systématique qui suit :

A. Isolement des deux cétones.

1. Combinaison benzylidénique solide.

Elle a été préparée en condensant 15 g. d' α -méthylcyclohexanone avec 14 g. de benzaldéhyde sous l'influence du méthylate de sodium (3,1 g. de sodium dans 60 g. d'alcool méthylique). Après une nuit de contact, le produit est pris en masse; on traite par 500 cm³ d'eau, épuise au benzène, bat la solution benzénique avec une solution aqueuse sulfurique puis avec une solution aqueuse de carbonate de sodium à 10 0/0, chasse le solvant et fractionne sous 12 mm. On isole ainsi 25 g. de matière passant de 170 à 210°, dont un traitement à l'alcool fournit 18 g. de combinaison benzylidénique cristallisée F. 62°; la distillation du corps pur conduit au point d'ébullition 183-181° sous 19 mm.

Par raison d'économie, nous avons également préparé cette com-

(1) A. HALLER et R. CORNUBERT, *Bull.*, 1926, 39, 1638. — R. CORNUBERT et Chr. BORREL, *Bull.*, 1931, 49, 1383.

binaison benzyldénique, non plus à partir de l' α -méthylcyclohexanone spécialement isolée, mais à partir d'un produit industriel dénommé méthylanone, mélange d' α -, de β - et de γ -méthylcyclohexanones. Notre méthode a reposé sur la condensation plus facile des isomères β - et γ -, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, puis sur la plus grande aptitude de ces deux cétones à se condenser avec l'aldéhyde benzoïque (2).

2. Combinaison benzyldénique liquide (2).

Elle a été préparée en s'inspirant du mode opératoire précédemment indiqué (1), mais en réalisant des essais systématiques portant sur l'influence de la température de condensation et sur celle de la durée de contact.

En maintenant le mélange équimoléculaire de cétone (40 g.) et d'aldéhyde (38 g.) en présence d'acide chlorhydrique à saturation pendant 48 heures, nous avons obtenu les résultats suivants :

Essai	I	II	III	IV	V
Température { maximum	0	0	20	44	68°
{ minimum	— 15	— 15	13	36	64
Comb. benzyldénique brute Eb : 180-200/20...	29	32	35	38	47 g.
Comb. tétrahydropyr. brute Eb : 225-230/20...	13	6	8	8	5
Comb. benzyldénique redist. Eb : 179-181/15.	16	16	20	22	31

Pour préparer la combinaison benzyldénique liquide et diminuer la quantité de combinaison tétrahydropyronique formée, il y a donc intérêt à élever la température.

De cette combinaison benzyldénique redistillée, nous avons fait la semicarbazone en opérant de la façon suivante : on dissout le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de sodium dans le minimum d'eau tandis que la cétone est dissoute dans le même volume d'alcool ; on mélange ces deux solutions et ajoute la quantité d'alcool nécessaire pour faire disparaître la cétone qui a précipité du fait du mélange des deux solutions. Après une nuit de contact, on ajoute la quantité d'eau voulue pour avoir un mélange hydroalcoolique à 50 0/0 ; le liquide se trouble et il se forme lentement un précipité constitué par une pâte qu'on essore après 12 heures d'abandon. Ce produit contient la totalité ou la presque totalité de la semicarbazone F. 212° qui se forme toujours la première. Le liquide d'essorage est alors abandonné ; la semicarbazone continue à se déposer ; les dépôts sont séparés après des temps différents de précipitation. Les deux premiers essorages ont toujours donné des corps pâteux ; la purification de ces semicarbazones brutes a été faite dans l'alcool ce qui a donné les résultats suivants (après purification) (3) :

(2) Pour tous détails nous renvoyons à la thèse de M. Louis, Nancy, 1934.

(3) Dans la séparation des deux semicarbazones on éprouve fréquemment de réelles difficultés ; on trouve souvent des portions fondant vers 170° dont on ne peut remonter le point de fusion qu'en dissolvant incomplètement le corps dans l'alcool ; ceci explique le point de fusion

Essai		I	II	III	IV	V
Durée de précipitation...	12 h.	212°	212°	212°	212°	212°
	24	212	171	212	212	183
	36	183	183	171	212	183
	3 j.	183	183	183	171	183
	5	183	183	183	183	183
	20	145	145	183	145	145
Quantités des semicarbazones pures obtenues..	F. 212	4,1 g.	0,8 g.	7,2 g.	5,4 g.	0,3 g.
	F. 183	3,4	2,6	0,6	1,5	5,2

Lorsque la température de condensation de la cétone et de l'aldéhyde est suffisamment élevée, on obtient donc une grande proportion de semicarbazone F. 183° correspondant à la combinaison benzylidénique liquide. L'augmentation de la durée du contact est sans influence. Nous avons alors cherché à éliminer totalement la génération de semicarbazone F. 212°; à cet effet nous avons encore élevé la température de condensation jusqu'à 90°, et à cette température nous avons fait varier la durée du contact. Comme dans les expériences faites à 65° environ, nous avons obtenu une quantité très faible ou nulle de semicarbazone F. 212° à côté de semicarbazone F. 183°. Il ne semble donc pas qu'il y ait intérêt à opérer à une température dépassant 65°. Finalement c'est à cette valeur de la température de condensation que nous nous sommes arrêté et nous avons toujours obtenu des quantités ou très faibles ou nulles de semicarbazone F. 212°.

Cette semicarbazone F. 183° a été hydrolysée sous l'influence de l'acide sulfurique à 10 0/0 à chaud (270 cm³ de ce dernier pour 30 g. de semicarbazone); elle a conduit à la combinaison benzylidénique liquide pure qui a présenté les constantes suivantes :

Eb., : 156-157°; $d_{15} = 1,045$; $n_D^{15} = 1,5546$; RM : tr. : 61,4, th. : 60,6.

L'exaltation de la réfraction moléculaire correspond évidemment à l'existence d'un système de liaisons doubles conjuguées dans la molécule. Il faut noter que ce dérivé liquide bout environ 15 degrés plus bas que l'isomère solide.

La constitution de cet isomère liquide a été établie par sa transformation en α -méthyl- α' -benzylcyclohexanone par hydrogénation catalytique au platine; cette dernière a été caractérisée par sa semicarbazone F. 163° et par sa combinaison tétrahydropyronique F. 191°.

Notons de suite que le meilleur mode de préparation de l'isomère liquide consiste à transposer l'isomère solide.

171° précédemment trouvé (1); ces produits fondant vers 170° contiennent environ 25 0/0 de semicarbazone F. 212° et 75 0/0 de semicarbazone F. 183° d'après la courbe de fusion des mélanges de ces semicarbazones dont le point le plus bas correspond à la température de 167° pour une teneur de 40 0/0 en semicarbazone F. 212°. Quant aux dépôts fondant à 145°, nous indiquerons simplement ici sans insister (2) qu'ils représentent la semicarbazone F. 183° souillée d'impuretés indéterminées très difficiles à éliminer.

3. *Transposition de la benzylidène- α -méthylcyclohexanone F 62° en son isomère liquide.*

Cette transposition ne peut pas être effectuée sous l'influence de la chaleur même en chauffant en tube scellé à 280-290° pendant 6 heures; on retrouve ainsi la matière première pour 75 0/0, le reste étant résinifié, alors que dans ces conditions la benzylidène- α -méthylcyclopentanone F. 57° est totalement transposée.

Cette transposition réussit au contraire sous l'influence de l'acide chlorhydrique, ce qu'il fallait attendre du fait de l'action de ce corps sur la condensation cétone-aldéhyde, action d'autant plus efficace que la température est plus élevée. Après quelques essais systématiques nous avons adopté le mode opératoire suivant : 25 g. de combinaison benzylidénique F. 62° sont dissous dans 130 cm³ de cyclohexanol et la solution est saturée à 65° d'acide chlorhydrique sec ce qui représente une fixation de 25 g. de ce dernier. Le liquide devient brun et visqueux; après 6 heures d'abandon on traite par le carbonate de sodium, épuise à l'éther, chasse l'éther et le cyclohexanol puis distille; on obtient un liquide qui passe à 172-174° sous 19 mm. Ce liquide, converti en semicarbazone, n'engendre que la semicarbazone F. 183°. C'est par cette réaction de transposition que l'on prépare le plus commodément la combinaison benzylidénique liquide; on évite ainsi le fractionnement des semicarbazones, opération qui fait perdre beaucoup de temps et de matière.

B. — ÉTUDE COMPARÉE DES DEUX ISOMÈRES.

Nous avons comparé : 1° l'activité des groupes carbonyle par la préparation des oximes et des semicarbazones; 2° celle des liaisons doubles par l'hydrogénation au nickel, l'action du benzaldéhyde, l'oxydation permanganique, l'action du bromure de phénylmagnésium, la fixation du brome, l'altération à l'air.

1. *Semicarbazones.*

Les précédents essais d'isolement de la combinaison benzylidénique liquide par l'intermédiaire de sa semicarbazone, ont montré que celle provenant de l'isomère solide se dépose toujours la première. Néanmoins, pour établir définitivement que l'activité cétonique de l'isomère solide est plus grande que celle de l'isomère liquide, nous avons réalisé l'expérience suivante : 2 g. de cétone solide et 2 g. de cétone liquide (1 mol. de chaque) ont été dissous dans les mêmes 55 cm³ d'alcool, puis additionnés de 1,1 g. de chlorhydrate de semicarbazide (1 mol.) et de 0,8 g. d'acétate de sodium dissous dans 25 cm³ d'eau. Nous avons recueilli les dépôts successifs suivants :

14 h.	2,1 g.	F brut	190°	F final	213°
24	0,15		150-155°		179
3 j.	0,15		160		170

soit, un rendement de 96 0/0 en semicarbazone F. 212°. L'isomère solide réagit donc nettement plus vite que l'isomère liquide.

2. Oximes.

Oxime de la combinaison benzylidénique solide.

Cette oxime a été préparée de plusieurs manières, toujours avec un rendement théorique, soit par action du chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de soude, de carbonate de sodium, ou d'acétate de sodium, soit par action du sel de Crismer. Le produit brut a fondu généralement entre 127 et 133° mais la purification de cette oxime a donné des portions fondant de 125 à 147° (2). En particulier le sel de Crismer a fourni une oxime F. 138° dont le mélange avec une oxime F. 147° provenant de l'action en présence de soude, a fondu à 146°. De même en présence d'acétate de sodium nous avons isolé une oxime F. 135-138°. L'analyse de l'oxime fournie par le sel de Crismer a donné :

($C_{14}H_{17}ON$) H 8,3 (7,9); C 78,08 (78,1); N 6,8 (6,5); th. p. oximidodérivé $C_{14}H_{15}O_2N$: H 8,15; C 72,1; N 6,1.

Oxime de la combinaison benzylidénique liquide.

L'action de l'hydroxylamine est ici plus difficile. Quand on fait agir le chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de soude, il faut utiliser un excès de réactif : 1 g. de cétone (1 mol.) dissous dans 20 cm³ d'alcool, a été traité par 3,5 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine (10 mol.) et 2,2 g. de soude (10 mol. + 10 0/0) en chauffant au reflux pendant 6 heures. On obtient 0,2 g. d'une pâte rose peu soluble dans l'alcool dont la purification a fourni un solide blanc F. 182°. Le sel de Crismer (0,5 g. pour 1 g. de cétone en chauffant pendant 5 heures dans 10 cm³ d'alcool) donne soit uniquement un corps F. 107° soit simultanément ce corps F. 107° et une substance F. 187° identique au précédent corps F. 182°. Le corps F. 187° est une oximinooxime, celui fondant à 107° est une oxime :

Analyses Corps F. 187° — (Oximinooxime $C_{14}H_{19}O_2N_2$: N (11,3); tr. : 11,4. — *Corps F. 107°*; tr. : H 8,3; C 77,7; N 6,15; th. p. oxime $C_{14}H_{17}ON$: H 7,9; C 78,1; N 6,5; th. p. oximidodérivé $C_{14}H_{15}O_2N$: H 8,1; C 72,1; N 6,1.

Oximation à froid du mélange des deux combinaisons benzylidéniques.

Pour comparer les vitesses d'oximation des deux combinaisons benzylidéniques, nous avons dissous simultanément 2 g. de cétone solide F. 62° (1 mol.) et 2 g. de cétone liquide (1 mol.) dans 25 cm³ d'alcool avec 0,7 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine (1 mol.) et 0,85 g. d'acétate de sodium dans 20 cm³ d'eau; les dépôts successifs (1,4 g.) ont fourni une oxime F. 134-187° identique à celle provenant de la combinaison benzylidénique solide et il est resté 2,5 g.

de produits huileux. L'hydroxylamine réagit donc plus vite avec l'isomère solide qu'avec l'isomère liquide.

3. *Hydrogénations au nickel.*

Chacune de ces cétones a été traitée séparément; elle a été hydrogénée dans des conditions identiques en utilisant le même alcool comme milieu de réaction et en employant le même formiate pour la fabrication des nickels. L'isomère solide (2 g.) a fixé 210 cm³ en 26 minutes, puis dans une autre expérience 200 cm³ en 31 minutes (th. 200 cm³) l'isomère liquide en 1 heure 15 min. Dans chaque cas l' α -méthyl- α' -benzylcyclohexanone formée a été caractérisée par sa combinaison tétrahydropyronique F. 190-191°.

4. *Action de l'aldéhyde benzolique.*

Il a été indiqué précédemment (4) que le benzaldéhyde réagit avec l'isomère solide sous l'influence de l'acide chlorhydrique en donnant des combinaisons tétrahydropyroniques du chlorhydrate de cette combinaison benzylidénique. Nous avons répété cette expérience et l'avons reproduite avec l'isomère liquide.

L'isomère solide (1 mol. pour 3 mol. d'aldéhyde à -15°) a donné avec un rendement de 87 0/0, un mélange de combinaisons tétrahydropyroniques; des purifications à l'alcool ont permis d'isoler deux corps F. 184° et F. 198-200° qui se sont révélés identiques aux corps F. 181° et 200° précédemment obtenus (4). Nous avons profité de ce travail pour réexaminer les produits déjà décrits (4) et avons constaté que le corps F. 170-172° provenant de notre premier travail n'était que le corps F. 181° souillé d'une impureté assez difficile à éliminer. L'isomère solide donne donc deux isomères F. 184° et 200°.

L'isomère liquide, dans les mêmes conditions, a également engendré une masse compacte qui a conduit à une autre substance F. 200-202° avec un rendement de 75 0/0; ce corps chloré, mélangé à la combinaison tétrahydropyronique F. 200° issue de l'isomère solide, fond alors à 180-182°. Le dosage de chlore montre qu'il s'agit d'un isomère des corps F. 184° et 200° :

Analyse. — Cl ($C_{18}H_{17}O_2Cl$); tr. : 8,49 (th. : 8,24).

5. *Fixation du brome.*

En dissolvant la cétone dans le chloroforme anhydre et en ajoutant du brome sec dissous dans le même corps, en opérant évidemment dans les mêmes conditions, nous avons constaté que la solution est immédiatement décolorée dans le cas de l'isomère solide et que la décoloration exige de 3 à 5 minutes dans le cas de l'isomère liquide, mais il y a production d'acide bromhydrique.

(4) R. CORNUBERT et P. ROBINET, *Bull.*, 1933, 53, 619.

6. Oxydation permanganique.

Cette oxydation a été réalisée dans les conditions suivantes : 2 g. de matière sont dissous dans 20 cm³ d'acétone et mis en présence de 6,2 g. de permanganate dissous dans 400 cm³ d'acétone (solution à 1,5 0/0). Avec l'isomère solide la décoloration a été immédiate ; un peu de matière première a été retrouvée inaltérée et il a été isolé 0,9 g. d'acide benzoïque (th. : 1,2) et une huile dans laquelle un germe d'acide α -méthyladipique a développé lentement une cristallisation ; ce dernier a de plus été caractérisé à l'état de dianilide F. 175°. Avec l'isomère liquide la décoloration ne s'est produite qu'après deux heures de réaction ; nous n'avons pu isoler que 0,3 g. d'acide benzoïque impur et l'acide α -méthyladipique n'a pu être caractérisé.

7. Action du bromure de phénylmagnésium.

Nous avons réalisé ici des expériences rappelant celles de Kohler (5) et de Manolesco (6) et tendant à fixer une molécule de bromure de phénylmagnésium sur la liaison double des cétones α, β non saturées ; la réaction se fait au sein de l'éther dans les conditions ordinaires.

a. Cétone solide.

Avec des proportions équimoléculaires des réactifs, la cétone solide a ainsi fourni des cristaux blancs fondant à l'état brut à 130-136° (rendement 18 0/0) ; leur purification dans l'alcool a porté le point de fusion à 140-141° ; ils représentent une α -méthyl- α' -diphénylméthylcyclohexanone $C_6H_5O(CH_3)(CH(C_6H_5)_2)$:

Analyse. — $(C_{20}H_{22}O)$; tr. : H 7,50 (7,91) ; C 86,01 (86,33).

Mais en opérant avec un excès de magnésien de 25 0/0, le rendement en produit cristallisé a été porté à 30 0/0 ; ce produit cristallisé s'est révélé formé par un mélange du corps précédent et d'un isomère très difficile à purifier dont le point de fusion n'a pu être porté au delà de 95-103° :

Analyse. — Tr. : H 8,02 ; C 86,44,

Les corps F. 140-141° et 95-103° devant être les formes *cis* et *trans* de l' α -méthyl- α' -diphénylméthylcyclohexanone, nous avons essayé de les différencier par action de l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique. Nous avons opéré de la façon suivante : 0,5 g. de l'un ou l'autre isomère sont dissous dans 8 g. d'aldéhyde (quantité nécessaire pour permettre la dissolution à -15°) et la solution est saturée d'acide chlorhydrique sec à -15° ; elle est alors verdâtre ; après trois jours de contact on neutralise par le carbo-

(5) KOHLER, *Amer. Chem. J.*, 1906, 37, 370 ; 38, 512.

(6) MANOLSSCO, *C. R.*, 1921, 172, 1360.

nate de sodium et l'aldéhyde en excès est entraîné à la vapeur. il reste un solide jaune (0,7 g.) qui par dissolution dans l'alcool chaud, engendre des corps blancs.

Les corps F. 140-141° et 95-103° ont l'un comme l'autre fourni des cristaux identiques fondant respectivement à 115-120° 135-140° et 157-160°. Par des recristallisations dans l'alcool les portions F. 135-140° et F. 157-160° ont fondu à 155-156° et 148-153°. Par reprise au benzène dans lequel ils sont très solubles, ces produits ont fondu tous deux à 166-167°, mais leur mélange a fondu à 144-150. En opérant sur des quantités assez importantes de corps F. 95-103°, il a été isolé aussi des cristaux F. 103-109° dont le point de fusion n'a pu être porté au delà de cette valeur et qui ne sont pas un simple mélange des deux premiers d'après la courbe de fusion de leurs mélanges. On a ainsi isolé trois corps : F. 166-167° très peu solubles dans l'alcool (I) F. 166-167° plus soluble dans l'alcool (II) F. 103-109° assez soluble dans l'alcool (III). De plus, dans un seul essai, le corps F. 95-103° a fourni une petite quantité d'une substance F. 250-252° très peu soluble dans l'alcool, très soluble dans le benzène.

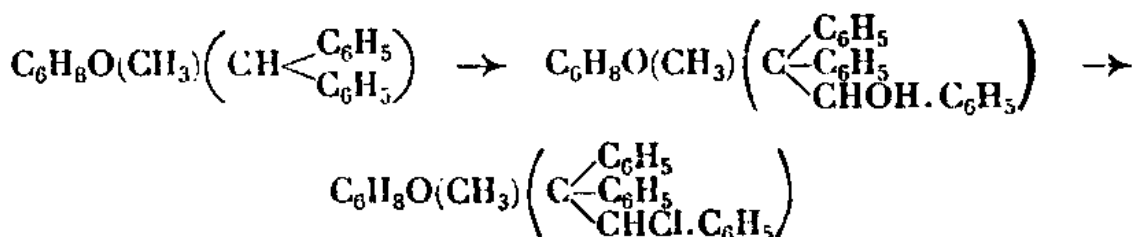
Théoriquement cette action du benzaldéhyde devait donner une combinaison tétrahydropyronique $C_{34}H_{32}O_2$; effectivement le corps exceptionnel F. 250-252° a répondu à cette constitution (il a d'ailleurs les solubilités d'une combinaison tétrahydropyronique) :

Analyse. — Tr. : H 6,86 ; C 86,27 ; th. H 6,67 ; C 86,44.

Mais les trois autres corps contenaient du chlore et ont accusé une teneur en cet élément en harmonie avec la formule $C_{27}H_{27}OCl$ soit Cl 8,82 :

Tr. : I 9,11 ; II 8,5 ; III 8,8.

Pour comprendre la génération de corps de pareille formule il faut admettre qu'un atome d'hydrogène de la cétone s'est porté sur une molécule d'aldéhyde pour donner une chaîne $-CHOH-C_6H_5$ qui, par l'acide chlorhydrique a engendré une chaîne $-CHCl-C_6H_5$. Nous pensons, à cause de la grande mobilité de l'atome d'hydrogène méthanique du triphénylméthane, qu'il s'agit ici de l'atome d'hydrogène méthanique du groupe diphenylméthyle, et l'on aurait :



mais le fait d'obtenir trois dérivés chlorés qui seraient isomères est assez inattendu. Ce cas serait analogue à celui observé par Vorländer (7) dans l'action de l'aldéhyde benzoïque sur le chlorhydrate de benzylidèneacétophénone sous l'action de l'acide chlorhydrique ; cet auteur a ainsi obtenu le corps $C_6H_5-CHCl-CH(CHCl-C_6H_5)-CO-C_6H_5$.

(7) VORLÄNDER L. A., 1905, 341, 41.

Quoi qu'il en soit, nous n'avons pas pu distinguer par l'aldéhyde benzoïque des corps qui seraient des formes *cis* et *trans* de 1 α -méthyl- α' -diphénylméthylcyclohexanone, les deux formes ayant donné les mêmes dérivés; ceci est conforme à ce que nous avons observé par ailleurs en étudiant d'autres cétones disubstituées en α et α' (voir les mémoires suivants).

b. Cétone liquide.

Dans les mêmes conditions, en employant 1,25 mol. de magnésien pour 1 mol. de cétone, la cétone liquide n'a fourni qu'un liquide huileux incristallisable présentant une forte odeur de bromure de phényle; la cétone liquide réagit donc plus difficilement.

8. Altération des deux combinaisons benzyliéniques à l'air.

Cette question sera examinée plus loin (voir le 4^e mémoire); nous dirons simplement ici que l'oxygène se fixe plus facilement sur la forme solide que sur la forme liquide.

II. — BENZYLIDÈNE- α -MÉTHYLCYCLOPENTANONES STÉRÉOISOMÈRES.

Nous rappellerons (8) que l' α -méthylcyclopentanone donne une combinaison benzyliénique solide F. 57° (de semicarbazone F. 205°) sous l'influence du méthylate de sodium et une combinaison benzyliénique liquide de semicarbazone F. 181° sous l'influence de l'acide chlorhydrique, les deux semicarbazones ayant la même composition centésimale.

L' α -méthylcyclopentanone nécessaire a été préparée par la suite des réactions: cyclohexanol $\rightarrow$ acide adipique $\rightarrow$ adipate d'éthyle $\rightarrow$ cyclopentanone- puis méthylcyclopentanonecarbonate d'éthyle $\rightarrow$ α -méthylcyclopentanone (9). Les deux dernières opérations appellent les observations suivantes.

Lors de la méthylation de l'éther de Dieckmann, nous avons observé un résultat inattendu; en répétant le mode opératoire que nous utilisons toujours (9) nous n'avons obtenu l'éther méthylé qu'avec un rendement de 70 0/0, celui du produit de coupure (α -méthyladipate d'éthyle) ayant augmenté. Le fractionnement de l'iodure de méthyle utilisé a laissé un résidu de 10 0/0 distillant au-dessus de 44°. L'emploi de cet iodure fractionné a permis de remonter le rendement à 80 0/0 (au lieu de 95). Les impuretés de l'iodure de méthyle peuvent donc avoir une influence sur cette réaction.

La décarboxéthylation du méthylcyclopentanonecarbonate d'éthyle par chauffage avec de l'acide chlorhydrique, se réalise beaucoup plus rapidement que nous le croyions. Nous avons fait quelques essais systématiques sur la durée du chauffage en opérant sur 30 g. de produit méthylé et en utilisant 60 cm³ d'acide chlorhydrique

(8) R. CORNUBERT et Chr. BORREL, *Bull.*, 1929, 45, 1155: 1930, 47, 312.

(9) R. CORNUBERT et Chr. BORREL, *Bull.*, 1930, 47, 301.

concentré et 120 cm³ d'eau. Pour des durées d'ébullition de 1-2-3,5 7, 5 heures, nous avons eu les rendements suivants en α -méthylcyclopentanone : 64-81-76-76 0/0. Deux heures de chauffage suffisent donc pour avoir un bon rendement (toutefois, avec les quantités de matière utilisées, van Rysselberge (10) annonce un rendement de 90 0/0 en chauffant pendant 7 h. 30).

a. Condensation de l' α -méthylcyclopentanone et du benzaldéhyde sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

Dans les précédents essais (9) nous avons opéré sur 20 et 25 g. de cétone ; en n'en prenant que 15, le rendement s'est trouvé accru. De plus l'expérience nous a montré qu'un contact de 24 heures était préférable à un contact de 16 heures ; nous avons ainsi obtenu 6 g. de combinaison benzylidénique liquide brute passant de 165 à 175° sous 20 mm. Quatre essais ainsi conduits ont fait isoler 20 g. de liquide passant à 164-166° sous 18 mm. Simultanément nous avons naturellement obtenu la combinaison tétrahydropyronique de la cétone mise en réaction, mais elle a encore fondu à 124° ; une fois encore nous n'avons pas retrouvé l'isomère F. 105°.

Le liquide passant à 164-166° sous 18 mm. a alors été traité par le chlorhydrate de semicarbazide ; on dissout ce dernier et la quantité correspondante d'acétate de sodium dans l'eau ; dans le même volume d'alcool on dissout la cétone ; on mélange et rend homogène par addition d'alcool. La semicarbazone se forme rapidement ; on isole des dépôts successifs dont la purification dans l'alcool, solvant dans lequel cette semicarbazone est peu soluble, a conduit, mais non sans difficulté cependant, à une semicarbazone F. 182-188° qui s'est révélée identique à celle F. 181° précédemment décrite (8).

L'hydrolyse sulfurique de cette semicarbazone s'effectue très rapidement ; 4 g. de semicarbazone ont donné 2,5 g. d'un liquide huileux jaunâtre qui n'a pas été distillé par pénurie de matière, mais dont l'analyse a montré qu'il s'agit d'une benzylidène- α -méthylcyclopentanone :

(C₁₂H₁₄O) ; tr. : H 7,6 (7,5) ; C 83,24 (83,85).

Nous nous sommes assuré, en convertissant 0,6 g. de ce liquide en semicarbazone, que l'hydrolyse n'avait pas provoqué de transposition ; nous n'avons trouvé que la semicarbazone F. 183° (0,5 g. à l'état brut) ; toutefois le premier dépôt (0,06 g.) a fondu à 182-190° et à 181° par mélange avec la semicarbazone de l'isomère liquide ; il faut par suite se demander si l'hydrolyse n'aurait pas provoqué une très faible transposition en l'isomère solide F. 57° de semicarbazone F. 205°.

Ce liquide d'hydrolyse est bien une combinaison benzylidénique d' α -méthylcyclopentanone car son hydrogénation catalytique a fourni l' α -méthyl- α' -benzylcyclopentanone de combinaison tétrahydropyronique F. 156°.

(10) VAN RYSSELEBERGE, *Bull. Soc. Chim. Belge*, 1926, 35, 310.

b. *Transposition de l'isomère solide F. 57°
en l'isomère liquide.*

L'isomère solide nécessité par ces essais, a été préparé suivant le mode opératoire classique (8); il a fondu à 57° et bouilli à 181-181,5 sous 19 mm., soit 15 degrés au-dessus de l'isomère liquide brut.

Transposition sous l'influence de l'acide chlorhydrique. — 1 g. d'isomère solide est dissous dans 11 cm³ de cyclohexanol; on sature d'acide chlorhydrique sec en refroidissant avec de l'eau et abandonne pendant une nuit. On isole alors un liquide qui fournit 0,6 g. d'une semicarbazone pâteuse dont nous n'avons obtenu que l'isomère F. 182°.

Transposition sous l'influence de la chaleur. — Le chauffage au point d'ébullition de l'isomère solide pendant 30 minutes ne provoque aucune transposition; un chauffage en tube scellé à 280° pendant trois heures a fourni un liquide jaune dans lequel nous avons trouvé, par les semicarbazones, 25 0/0 d'isomère solide et 75 0/0 d'isomère liquide; en chauffant à 280° pendant 6 heures en tube scellé, nous n'avons plus isolé que la semicarbazone de l'isomère liquide. La transposition thermique peut donc être totale.

Vitesses de formation des semicarbazones F. 182 et 205°.

Pour être sûr des transpositions précédentes, nous avons établi que la semicarbazone F. 205° de l'isomère solide se forme plus vite que l'autre; à cet effet nous avons fait agir le chlorhydrate de semicarbazide sur un mélange à 50 0/0 de la cétone F. 57° et de l'isomère liquide (1 g. de chaque) en n'utilisant que la quantité de réactif nécessaire pour la moitié du mélange; en un jour nous avons ainsi obtenu 1,2 g. de semicarbazone fondant à l'état brut à 185-189° et à 203° après purification, même à l'épreuve de mélange avec la semicarbazone F. 205°. A la solution hydroalcoolique restante nous avons alors ajouté une quantité de réactif égale à la précédente; en trois jours nous avons obtenu 0,7 g. d'une semicarbazone fondant à l'état brut à 125-143°, et à 178-180° après recristallisation; le mélange de celle-ci avec la semicarbazone F. 182° a fondu à 181°. Il faut noter que la séparation des deux semicarbazones est facilitée par le fait que l'isomère F. 205° est beaucoup moins soluble que l'autre dans l'alcool.

c. *Essais ayant pour but de reproduire la benzylidène- α -méthylcyclopentanone F. 124° de Speranski.*

Nous rappellerons que Speranski (11) déclare avoir isolé une benzylidène- α -méthylcyclopentanone F. 124° en utilisant le mode opératoire suivant: 1 g. d' α -méthylcyclopentanone est mélangé à 2 g. de

(11) SPERANSKI, J. Russe Phys. Chim., 1904, 34, 10.

benzaldéhyde, et, à ce mélange, on ajoute une solution d'éthylate de sodium en refroidissant par l'eau glacée (0,25 g. de sodium dans 6 g. d'alcool). Le produit, abandonné à lui-même, se prend peu à peu mais incomplètement, en une masse pâteuse et jaunâtre; au bout de deux heures de contact, le produit obtenu est repris par l'eau et épuisé à l'éther. Pour éliminer l'excès d'aldéhyde, la solution est versée dans un cristalliseur et abandonnée pendant une dizaine de jours jusqu'à disparition de l'odeur d'aldéhyde. Le produit ainsi obtenu est redissous dans l'éther, lavé à la soude diluée et à l'eau, puis séché sur sulfate de sodium. L'éther est chassé en partie au bain-marie; le résidu est additionné d'éther de pétrole en quantité juste suffisante pour éviter la précipitation, donc jusqu'à l'apparition d'un très léger trouble qu'on fait disparaître par quelques gouttes d'éther anhydre.

Il faut remarquer que dans ce mode opératoire la température n'est jamais supérieure à 34°, point d'ébullition de l'éther.

Nous avons tout d'abord commis une erreur de traduction relative au mode d'introduction de l'éther de pétrole que nous ajoutions massivement (12); avec ce mode opératoire erroné nous avons fait une série d'essais systématiques en faisant varier la nature de l'alcool, la température, la durée de contact, la quantité d'alcoolate (2). Dans tous ces cas nous n'avons isolé que des produits visqueux que la semicarbazide à froid a régulièrement convertis en la semicarbazone F. 205° de l'isomère solide F. 57°.

En utilisant le véritable mode opératoire de Speranski, addition d'éther de pétrole à commencement de trouble et élimination de ce trouble à l'éther anhydre, nous avons noté que des cristaux blancs se déposent au bout de quelques heures, mais en quantité variable selon les essais. En opérant soit dans l'alcool éthylique comme Speranski, soit dans l'alcool méthylique, soit en laissant revenir la température vers 0° lors de la condensation soit en la maintenant à — 18° pendant les deux heures de contact, nous avons obtenu les mêmes résultats. Les cristaux blancs se sont révélés identiques d'un essai à l'autre; leur point de fusion brut était généralement compris entre 140 et 150°; leur purification a fait aboutir au point de fusion 160-161°. Ce corps est une oxybenzylméthylcyclopentanone $\text{CH}_3\text{-C}_5\text{H}_6\text{O-CHOH-C}_6\text{H}_5$, soit $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$, comme il résulte de l'analyse suivante:

Tr. : H 7,69 (th. : 7,84); C 76,75 (th. : 76,47).

Après élimination de ces cristaux, le mélange d'éther et d'éther de pétrole a été chassé à basse température; il est resté un produit que la semicarbazide a converti en la semicarbazone F. 205° de l'isomère solide F. 57°.

Une série d'essais systématiques réalisés soit dans l'alcool méthylique soit dans l'alcool éthylique, ne nous ont fait isoler que le dérivé oxybenzylé F. 160-161° et que la semicarbazone F. 205; le

(12) Nous remercions vivement M. Westermann, Ingénieur chimiste à l'École de Brasserie et de Malterie de la Faculté des Sciences de Nancy, pour la correction de cette erreur.

tableau suivant résume nos résultats (les nombres représentent des poids bruts) :

Cétone 1 g. Alcool 6 g. Na	Alcool			
	méthyllique		éthyllique	
	dér. oxybenz.	semic.	dér. oxybenz.	semic.
0,15 g.	0,44 g.	0,07 g.	0,15 g.	0,25 g.
0,20	0,48	0,13	0	0,25
0,23	0,30	0,25	0	0,40
0,30	0,10	0,49		
0,35	0,07	0,42		
0,40	0,07	0,38		

Le méthylate donne donc une plus grande quantité de dérivé oxybenzylé que l'éthylate ; pour l'un ou l'autre des alcools, la proportion de dérivé oxybenzylé diminue à mesure que la concentration en alcoolate augmente.

Mais l' α -méthylcyclopentanone employée dans tous ces essais avait été préparée par saponification du méthylcyclopentanone-carbonate d'éthyle tandis que Speranski avait utilisé une cétone provenant de la cyclisation de l'acide α -méthyladipique. Il fallait donc se demander si la cétone de cyclisation ne contenait pas une trace d'impureté catalysant la réaction de condensation avec le benzaldéhyde, et fournissant le corps F. 124° au lieu du corps F. 57°. Aussi avons-nous préparé également un échantillon d' α -méthylcyclopentanone au départ d'acide α -méthyladipique. Speranski ne disant pas comment il est passé de cet acide à la cétone qui nous intéresse, nous avons réalisé les opérations suivantes : coupure du méthylcyclopentanonecarbonate d'éthyle en α -méthyladipate d'éthyle (9) et saponification en acide α -méthyladipique ; cet acide F. 58° a été cyclisé en α -méthylcyclopentanone au moyen de l'anhydride acétique.

Cette nouvelle cétone a été condensée avec le benzaldéhyde en reproduisant les conditions opératoires de Speranski ; nous n'avons pas obtenu de cristaux, et la semicarbazide a fourni une semicarbazone F. 187-191° qui après purification, s'est révélée identique à celle F. 205° provenant de la combinaison benzylidénique F. 57. De plus, en condensant 1 g. de cétone avec 2 g. de benzaldéhyde sous l'influence de 0,12 g. de sodium dissous dans 6 g. d'alcool méthyllique, nous avons obtenu une prise en masse complète au bout d'une heure de contact à -15° ; cette prise en masse a subsisté à la température ordinaire. Le traitement habituel nous a permis d'isoler 1,2 g. d'oxybenzylméthylcyclopentanone, soit un rendement de 600/0 qui n'avait jamais été atteint avec le premier échantillon de cétone.

Mais Speranski avait préparé son acide α -méthyladipique par la méthode de Perkin, et il fallait se demander ici encore si son α -méthylcyclopentanone ne contenait pas une trace d'impureté provenant, non plus de l'acide α -méthyladipique, mais des corps qui l'avaient engendré. Nous avons par suite tenté la synthèse de l'acide α -méthyladipique d'après Perkin, mais, pour une raison qui nous

échappé, nous n'avons pu réussir la synthèse du méthylbutane-tétracarbonate d'éthyle. Cette question est donc à reprendre.

Essai de déshydratation du dérivé oxybenzylé.

Nous l'avons déshydraté à l'anhydride acétique, toujours avec l'espoir de retrouver le corps obtenu par Speranski. Une première opération tentée à froid pour éviter toute transposition, à raison de 0,5 g. de matière pour 50 g. d'anhydride, a fait retrouver toute la matière première. De même, dans une deuxième opération réalisée avec 20 g. d'anhydride et 1 g. de dérivé oxybenzylé en chauffant à 50° pendant 2 heures, la déshydratation n'a pas été réalisée. Il a fallu chauffer au reflux de l'anhydride acétique pendant 10 minutes pour passer à la combinaison benzylidénique. Il s'est formé une huile que la semicarbazide a convertie en la semicarbazone F. 205° de l'isomère F. 57°; simultanément les opérations réalisées ont fourni 5-10 0/0 d'un corps F. 166-168° dont le mélange avec le dérivé oxybenzylé a fondu à 148-153°; la purification de ce corps dans un mélange éther-éther de pétrole a abaissé le point de fusion à 159-160°; cette substance paraît être l'isomère géométrique du dérivé oxybenzylé:

Analyse. — Tr.: H 7,02; C 76,27.

(Faculté des Sciences de Nancy.)

N° 63. — Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclanique (4^e mémoire). Combinaisons benzylidéniques stéréoisomères d' α -benzyl- et d' α -isopropylcyclopentanones. Combinaisons benzylidéniques d' α,α -dialcoylcyclopentanones. Altération des combinaisons benzylidéniques; par MM. R. CORNUBERT, M. ANDRÉ, M. De DEMO, P. LOUIS, et A. STRÉBEL.

(12.1.1938.)

Ce mémoire représente le développement expérimental du 2^e mémoire de cette série pour ce qui concerne les questions ci-dessus énumérées.

I. BENZYLIDÈNE- α -BENZYL-CYCLOPENTANONES.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, nous avons isolé trois corps présentant la composition centésimale voulue et établi que deux d'entre eux seulement constituent des stéréoisomères, le troisième étant un polymère.

A. ISOLEMENT DE CES TROIS CORPS.

(MM. M. De Demo et P. Louis.)

La semihydrogénation de la dibenzylidèncyclopentanone par des nickels formiques ou par des cobalts formiques (1) a fourni, à côté naturellement de matière première inaltérée, d'une part un corps jaune pâle fondant entre 118 et 128°, d'autre part, un corps blanc fondant entre 205 et 235°.

Toutes les fractions de teinte jaune pâle, de point de fusion compris entre 118 et 128° ont été réunies et purifiées dans l'alcool, ce qui a donné des paillettes brillantes F. 129° légèrement jaunes si l'on ne fixe que 1000 cm³ d'hydrogène par 10 g. de dibenzylidèncyclopentanone, quantité correspondant à une semihydrogénation, mais parfaitement blanches si l'on fixe de 1200 à 1300 cm³ d'hydrogène. Le rendement maximum en ce corps a été 45 0/0. Cette substance F. 129° se formant au cours d'hydrogénations incomplètes et disparaissant au cours d'hydrogénations totales de la dibenzylidèncyclopentanone, ne pouvait être que la benzylidènebenzylcyclopentanone. Effectivement l'hydrogénation sous l'influence d'un nickel formique, a fourni des cristaux aciculaires d' α,α' -dibenzylcyclopentanone F. 39° et le nickel, épuisé au benzène, a donné 0,15 g. d'un corps blanc, bien cristallisé, fondant à 240-241°. D'ailleurs ce corps F. 129° s'est révélé identique à la benzylidène- α -benzylcyclopentanone, paillettes blanches et brillantes F. 129-130° obtenue en condensant cétone et aldéhyde par le méthylate de sodium (5 g. de cétone, 3,35 g. de benzaldéhyde, 0,6 g. de sodium, 25 cm³ d'alcool méthylique; en trois minutes tout est pris en masse):

Analyse. — Tr. H 6,92, C 87,00, (C₁₆H₁₈O : H 6,87, C 87,02).

Le corps de point de fusion élevé, très peu soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique, a été purifié par des cristallisations dans le benzène, solvant dans lequel il est suffisamment soluble; le point de fusion s'est fixé à 240°, mais dans certains cas, nous n'avons pu dépasser 232°. Ce corps a la composition précédente:

Analyse. — Tr. H 6,83 et 6,98, C 86,91 et 87,05.

Deux essais préliminaires d'hydrogénation au nickel à 70° dans l'alcool et au platine à 80° dans l'acide acétique n'ont pas permis de fixer d'hydrogène, mais nous avons attribué ce double échec soit à une impureté soit à la faible solubilité de ce corps ayant comme conséquence une très faible vitesse d'hydrogénation (dans les hydrogénations totales de dibenzylidèncyclopentanone on ne retrouve plus ce corps F. 240°). Nous avons observé que le corps F. 129-130°, abandonné à lui-même, se transforme partiellement en plusieurs mois en la précédente substance F. 240°; toutefois, avec les échantillons encore jaunes de corps F. 129-130°, donc contenant une petite quantité de dibenzylidèncyclopentanone, cette transformation ne se produit plus ou tout au moins se trouve fortement ralentie.

(1) Voir un prochain mémoire sur les α,α' -dibenzylcyclopentanones.

Mais nous devions bientôt isoler un troisième corps de même composition que les précédents. Nous inspirant des résultats obtenus avec les α -méthylcyclopentanone et -hexanone, nous avons condensé 8 g. de benzylcyclopentanone avec 5,3 g. de benzaldéhyde sous l'influence de l'acide chlorhydrique à -15° ; le mélange, qui devint brun et visqueux, a été abandonné pendant 48 heures et traité à la manière habituelle. Il a été ainsi obtenu 5,3 g. d'un liquide jaune bouillant à $248-250^{\circ}$ sous 18 mm., ayant la composition d'une benzyldènebenzylcyclopentanone :

Analyse. — Tr. H 6,92, C 87,15.

et qu'un germe de corps F. 129° n'a pas fait cristalliser. Deux essais de transposition de l'isomère F. 129° en ce liquide nous ont montré que la transposition par la chaleur n'était pas possible, un chauffage à $270-280^{\circ}$ en tube scellé pendant 6 heures provoquant la résinification totale de la matière; par contre l'acide chlorhydrique en milieu cyclohexanolique à 20° pendant 48 heures a donné une trace de corps F. $208-215^{\circ}$ qui a fondu à $220-225^{\circ}$ par mélange avec le corps F. 240° et un produit huileux que le corps F. 129° n'a pas amené à cristallisation; la transposition chlorhydrique paraissait donc encore possible ici.

Une étude détaillée s'imposait.

B. ETUDE DES TROIS CORPS RÉPONDANT A LA COMPOSITION D'UNE BENZYLIDÈNEBENZYL CYCLOPENTANONE.

(M. Strébel.)

Nous examinerons successivement le corps F. 129° , le corps liquide, le corps F. 240° .

1. Corps F. 129° .

Nous l'avons préparé par fractions de 5 g. en utilisant les quantités ci-dessus indiquées (rendement 92 0/0); on observe une prise en masse rapide avec échauffement, aussi faut-il refroidir; on abandonne pendant une demi-heure et traite alors à la façon habituelle. L'expérience a montré qu'il y a intérêt à ne pas condenser de trop grandes quantités de matière, mais à réaliser plusieurs opérations portant sur 5 g. de cétone et à les joindre après précipitation par l'eau. La purification dans l'alcool ne conduit que péniblement au point de fusion 129° ; généralement plusieurs cristallisations dans l'alcool donnent un produit fondant à $123-124^{\circ}$; on ne trouve aisément le point de fusion 129° qu'en hydrolysant la semicarbazone; dans certains essais même, le point de fusion n'a pas pu être amené à une valeur supérieure à 115° malgré des purifications dans l'alcool et dans le benzène; ces produits de bas point de fusion n'étaient autre chose que le corps F. 129° souillé d'une impureté, car ils ont donné la semicarbazone du corps F. 129° et ce corps en a été régénéré avec son point de fusion.

L' α -benzylcyclopentanone nécessaire a été préparée par les

modos opératoires conduisant à l' α -méthylcyclopentanone (2) adaptés par MM. Cornubert et De Demo (3).

Constitution. — Ce corps répond bien à la constitution d'une benzylidènebenzylcyclopentanone : a) son hydrogénation au nickel fournit l' α,α' -dibenzylcyclopentanone F. 39° ce que nous avons vérifié de nouveau; b) l'oxydation permanganique en milieu acétonique a donné : acide benzoïque, une huile acide cristallisant partiellement et difficilement, aldéhyde benzoïque, une huile neutre; l'acide α -benzylglutarique n'a pu être mis en évidence.

Semicarbazone. — On l'obtient par le mode opératoire suivant : à une molécule de cétone dissoute dans l'alcool (à raison de 50 cm³ d'alcool par gramme de cétone), on ajoute une molécule de chlorhydrate de semicarbazide et une molécule d'acétate de sodium. On chauffe au reflux pendant 3 heures, précipite par un excès d'eau et laisse reposer pendant une nuit. On purifie par l'alcool dans lequel la semicarbazone est très peu soluble, puis par le chloroforme d'où elle précipite par refroidissement. 20 0/0 de la matière première échappent à la réaction et le rendement en semicarbazone F. 207-208° est de 50 à 60 0/0 :

Analyse. — Tr. N 13,35 (th. 13,17).

L'hydrolyse de cette semicarbazone ne réussit bien que si l'on fait par broyage une pâte de semicarbazone et d'acide sulfurique à 10 0/0 à raison de 1 g. de solide pour 75 cm³ d'acide; on chauffe au reflux pendant 16 heures; la cétone libérée est purifiée par cristallisation dans l'alcool.

Oxime. — On dissout une mol. de cétone dans l'alcool (à raison de 50 cm³ d'alcool par gramme de cétone) ajoute 5 mol. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 5 mol. d'acétate de sodium, puis chauffe au reflux pendant 3 heures. Par précipitation par l'eau et abandon d'une nuit, on retrouve une masse gommeuse qui cristallise par reprise dans une très petite quantité d'alcool chaud et refroidissement très lent. 3 g. de cétone donnent ainsi 1 g. de cristaux fondant à 108-109° après purification.

Analyse. — N (5,05), tr. 5,13.

Transposition thermique. — Une simple distillation dans le vide laisse la matière inaltérée; un chauffage au reflux sous 15 mm. pendant 30 minutes produit une légère résinitication; celle-ci s'accroît si ce préchauffage est porté à une heure. Ces résultats sont en harmonie avec ceux relatés ci-dessus, acquis par M. Louis lors des essais préliminaires.

Transposition par l'acide chlorhydrique. — 10 g. de cétone F. 129° sont dissous dans 600 cm³ de cyclohexanol et la solution est saturée d'acide chlorhydrique sec à la température ordinaire. La masse prend une teinte brun rouge très foncé. Après un contact de 40 à 50 heures, on neutralise par le carbonate de sodium à 10 0/0 et chasse le cyclohexanol dans le vide (l'addition d'un peu de benzène favorise l'élimination des dernières traces d'eau); il reste un

(2) R. CORNUBERT et Ch. BORREL, *Bull.*, 1930, 47, 301.

(3) Voir un prochain mémoire sur les α,α' -dibenzylcyclopentanones.

liquide jaune orangé qu'on reprend à l'éther; on récupère une certaine quantité de matière première et l'on isole une huile passant vers 250° sous 20 mm.

A partir de 10 g. de cétone, trois essais (pour lesquels les temps de contact ont été respectivement de 40, 48 et 50 heures) ont donné 3,4 et 7 g. d'huile à côté de 3,2-2-2,5 g. de cétone récupérée. Ce liquide contient une proportion inconnue d'isomère liquide qui a pu être caractérisé par sa semicarbazone. 2,5 g. d'huile ont été dissous dans 125 cm³ d'alcool et additionnés de 2,25 g. de chlorhydrate de semicarbazide et de 1,75 g. d'acétate de sodium; un chauffage au reflux pendant 11 heures n'a fourni qu'une masse gommeuse. Celle-ci a été traitée par les mêmes réactifs en quantités bimoléculaires en prenant 75 cm³ d'alcool et 25 cm³ d'eau, en portant à l'ébullition pendant 8 heures. Il a été ainsi obtenu un produit encore visqueux; sa reprise à l'alcool après dessiccation dans le vide, a permis d'isoler 0,5 g. de cristaux F. 155-156° conservant ce point de fusion par mélange avec la semicarbazone F. 161° de l'isomère liquide.

Stabilité. — Comme il a été indiqué ci-dessus, ce corps F. 129° évolue spontanément; ceci s'observe même dans l'obscurité et en tube scellé. Sur deux échantillons nous avons noté l'évolution suivante :

I. F initial.....	127	II. F initial.....	130-134
Après 16 mois...	190-200	Après 17 mois...	200-210
— 26 — ...	190-205	Après 27 mois...	195-205

Par l'alcool le deuxième échantillon a fourni 2,3 g. de cristaux F. 122-124° et 3,7 g. de cristaux F. 200-210°.

La vitesse de transformation est beaucoup plus grande si la cétone est bien pure. Un échantillon destiné à une ébullioscopie, préparé en passant par la semicarbazone et fondant à 128°, a vu son point de fusion passer à 150° par simple abandon pendant 48 heures; cependant nous possédons en tube scellé depuis six ans un échantillon en paillettes blanches nacrées dont le point de fusion reste constant :

Poids moléculaire. — La très faible solubilité du corps F. 240° dans le benzène et l'acide acétique froids, interdisait toute cryoscopie; nous avons donc réalisé une ébullioscopie dans le benzène. Pour une solution contenant 7,69 g. de matière F. 129° dissous dans 100 g. de solvant, nous avons trouvé un poids moléculaire 302 ± 5 pour une valeur théorique 262; il y a donc une légère association. En répétant cette opération avec des échantillons de point de fusion de plus en plus bas, nous avons trouvé que le poids moléculaire s'élevait progressivement :

F. 124°, P. M. 309; F. 115°, P. M. 349; F. 107°, P. M. 365.

II. Corps liquide.

Le meilleur procédé de préparation de l'isomère liquide consiste à condenser l' α -benzyleyclopentanone et l'aldéhyde benzoylique sous

L'influence de l'acide chlorhydrique. On mélange 1 mol. de cétone et 1 mol. de benzaldéhyde et sature d'acide chlorhydrique sec en refroidissant à -10° . On abandonne pendant le temps habituel et traite comme à l'ordinaire. On obtient une huile jaunâtre bouillant à $255-260^{\circ}$ sous 20 mm. et d'indice $n_D^{25} = 1,5930$. Ces constantes étaient plus élevées que celles de l'échantillon préparé précédemment en opérant sur de plus petites quantités de matière ($E_{b_{18}}: 248-250^{\circ}$, $n_D^{25} = 1,5825$). Nous avons opéré par fractions allant jusqu'à 100 g. de cétone; le rendement en produit liquide est de 60 0/0.

Pour purifier ce corps on prépare sa semicarbazone en prenant deux mol. de réactifs pour une de cétone en opérant en milieu hydroalcoolique comme dans des cas analogues. Cette semicarbazone fond à 161° comme nous le verrons plus loin. L'hydrolyse de cette dernière par l'acide sulfurique à 10 0/0 (il faut préalablement amener la semicarbazone à l'état de pâte), a fourni la cétone liquide présentant les constantes suivantes : $E_{b_{17-18}}: 236-237^{\circ}$, $d_{16,5} = 1,0867$, $n_D^{16,5} = 1,5855$; R. M. tr. : 80,86; th. : 80,08; cette exaltation correspond ici encore à la conjugaison des liaisons doubles.

Ce liquide répond à la constitution voulue car l'hydrogénation sous l'influence d'un nickel réduit a fourni l' α,α' -dibenzylcyclopentanone F. 39° ; il faut noter qu'un essai d'hydrogénation de la même cétone à l'état brut, a engendré l' α,α' -dibenzylcyclopentanone stéréoisomère F. 58° .

Semicarbazone. — Les essais qui vont être décrits ont été réalisés avec la cétone brute de condensation, précisément dans le but de la purifier. La préparation de cette semicarbazone, en utilisant les quantités équimoléculaires de réactifs et en opérant dans l'alcool ordinaire à raison de 2 g. de cétone dans 10 cm³ de solvant en portant au reflux pendant 10 heures, conduit à une masse gommeuse; après abandon d'un mois, reprise par une très petite quantité d'alcool chaud et refroidissement très lent, on a isolé 1,6 g. de semicarbazone.

Il est plus intéressant d'opérer en milieu hydroalcoolique (5 g. de cétone, 100 cm³ d'alcool, 25 cm³ d'eau) en employant les réactifs en quantité bimoléculaire; après un reflux de huit heures, la précipitation par l'eau fournit une masse gommeuse gris verdâtre qu'on sèche rapidement sous vide et reprend par la plus petite quantité possible d'alcool chaud; par refroidissement une précipitation se produit, 100 g. de cétone donnent ainsi 37 g. de semicarbazone brute. Ce mode opératoire paraît préférable au précédent en ce sens qu'il donne toujours une semicarbazone cristallisée lorsque le premier n'engendre que des produits incristallisables; le deuxième, exécuté en milieu alcoolique ordinaire, fournit aussi des masses incristallisables, mais l'application de ce deuxième procédé (en milieu hydroalcoolique) à ces dernières, conduit au produit cristallisé. La purification de cette semicarbazone dans l'alcool fait aboutir au point de fusion 161° .

Analyse. — Tr. N 13,06 (th. 13,17).

Oxime. — Comme dans le cas de la semicarbazone, la préparation de l'oxime donne des masses gommeuses si l'on opère dans

l'alcool avec des quantités monomoléculaires de réactifs. Au contraire on obtient un corps cristallisé F. 174° (1,6 g.) en opérant en milieu hydroalcoolique avec des quantités bimoléculaires de réactifs (cétone 5 g., alcool 75 cm³, eau 15 cm³; reflux 4 heures).

Analyse. — Tr. N 5,22 (th. 5,05).

Poids moléculaire. — Une ébullioscopie dans le benzène a fourni une masse moléculaire 273 (th. 262).

Cette cétone liquide est donc un isomère de la cétone F. 129°.

III Corps F. 240°.

L'évolution spontanée de l'isomère F. 129° ne fournissant que lentement ce corps F. 240°, nous avons cherché un procédé rapide d'obtention. Nous avons pensé à l'emploi d'un rayonnement ultraviolet. Effectivement, sous cette influence, le phénomène est devenu très rapide; en utilisant une lampe ultra-sol Philipps, nous avons noté l'évolution suivante :

F initial.....	123	Après 40 heures...	215
Après 10 heures...	145	— 50 — ...	220
— 20 — ...	185	— 60 — ...	222
— 30 — ...	200	— 70 — ...	223

Il y a évidemment intérêt à exposer la matière en couche mince, à brasser chaque jour les cristaux pour renouveler la surface d'exposition et à arrêter l'irradiation quand le point de fusion atteint 220°; il faut en effet 300 heures pour que le point de fusion s'élève à 230-232° alors que la séparation des corps F. 129° et 240° est très facile à réaliser. Le produit fondant à 220° est repris à l'alcool bouillant qui enlève l'isomère F. 129° inaltéré. Avec l'alcool amylique dans lequel ce corps F. 240° est relativement soluble à l'ébullition (environ 35 g. par litre à l'ébullition), le point de fusion a pu être remonté à 230-232°; avec le benzène enfin on élève le point de fusion à la valeur de 240°.

Ce corps F. 240° se présente en fins cristaux blancs; il est très peu soluble dans la plupart des solvants ordinaires; les meilleurs sont le benzène (qui en dissout environ 6 g. par 100 cm³ à l'ébullition), l'alcool amylique, le chloroforme, le sulfure de carbone.

Oxydation. — L'oxydation permanganique en milieu acétonique (100 cm³ d'acétone par gramme de corps F. 240°) n'a révélé qu'une oxydation très lente; en opérant sur 3 g. il a été récupéré 2,8 g. de produit: l'oxydation ne s'est donc pas développée; la génération d'acide benzoïque n'a pu être mise en évidence.

Hydrogénation. — Nous avons repris divers essais d'hydrogénation qui tous ont été infructueux, d'abord au platine dans l'acide acétique (solubilité 0,2 g. dans 250 cm³ d'acide); puis avec un nickel formique dans l'alcool à la température de 70°, enfin avec un nickel formique dans l'alcool amylique à 125.

Essais de transposition. — Une transposition a été tentée en dissolvant 2 g. de corps F. 240° dans 1000 cm³ de cyclohexanol et en saturant d'acide chlorhydrique à la température ordinaire. Après

abandon de deux jours, on a retrouvé 1,8 g. de matière première et obtenu 0,15 g. d'une huile brune très visqueuse ne cristallisant pas.

Semicarbazone. — Le corps F. 240° étant suffisamment soluble dans l'alcool amylique bouillant et n'étant que très peu soluble dans l'alcool ordinaire à chaud, il fallait tenter une préparation de sa semicarbazone en opérant dans l'alcool amylique à l'ébullition. Mais auparavant il fallait s'assurer qu'une semicarbazone peut se préparer dans des milieux alcooliques de poids moléculaire de plus en plus élevé. A cet effet nous avons essayé la préparation de la semicarbazone de l'isomère F. 129° dans l'alcool propylique, dans l'alcool butylique et dans l'alcool amylique. Dans l'alcool propylique nous avons obtenu la semicarbazone F. 207-208° de l'isomère F. 129° mais avec un rendement de l'ordre de 20-25 0/0; dans l'alcool butylique et dans l'alcool amylique nous n'avons pas isolé de semicarbazone, mais seulement une matière première plus ou moins impure.

C'est par suite dans l'alcool éthylique, puis dans l'alcool propylique que nous avons tenté de préparer la semicarbazone F. 240°, mais même en prenant 4 mol. de réactifs pour une de cétone, nous avons retrouvé la matière F. 240°.

Poids moléculaire. — Une ébullioscopie dans le benzène, à la concentration de 6,28 g. de matière pour 100 g. de solvant, a donné un poids moléculaire de 798 au lieu de 786 pour un trimère.

Cette absence des réactions chimiques à attendre pour une benzylidènebenzylcyclopentanone et cette valeur du poids moléculaire faisait évidemment aboutir à l'idée que ce corps F. 240° était le trimère du corps F. 129°; effectivement la distillation du corps F. 240° dans le vide sans préchauffage, a régénéré la cétone F. 129°; à partir de 5 g. de corps F. 240° il a été obtenu 3 g. de cristaux F. 125-127° et 0,8 g. de matière première F. 225°; le produit a distillé à 275-278° sous 20 mm.

Le corps F. 240° est donc le trimère de l'isomère F. 129°, et il n'existe que deux benzylidène- α -benzylcyclopentanones conformément à la théorie.

II. BENZYLIDÈNE- α -ISOPROPYLCYCLOPENTANONES STÉRÉOISOMÈRES.

(MM. Louis et Strébel.)

Wallach (4) avait indiqué que l' α -isopropylcyclopentanone peut être condensée avec le benzaldéhyde sous l'influence du méthylate de sodium en donnant un solide F. 79-80°; de plus l'un de nous et M. Borrel (5) avons montré que sous l'influence de l'acide chlorhydrique, ces corps se condensent en un produit visqueux. Nous avons repris ces expériences.

(4) WALLACH L. A., 1912, 394, 370.

(5) R. CORNUBERT et Chr. BORREL, *Bull.*, 1930, 47, 958.

A. Isomère solide.

La répétition de l'expérience de Wallach a permis d'isoler l'isomère solide avec un rendement de 80 0/0; le produit brut fond à 65°; dans l'alcool le point de fusion peut être remonté à 75-76°; la meilleure purification consiste à distiller les portions difficiles à nettoyer; on atteint alors sans difficulté le point de fusion 78-79°; le corps distille à 191° sous 15 mm.

De cet isomère solide nous avons isolé une semicarbazone F. 206-207° en opérant dans l'alcool ordinaire, en chauffant pendant deux heures et en utilisant des quantités équimoléculaires de réactifs (à froid l'action est nulle). Cette semicarbazone, qui jaunit rapidement à la lumière, répond à la composition voulue ($C_{16}H_{21}ON_3$) N 0/0, 15,25 (th. 15,5). Par contre nous n'avons pas pu préparer d'oxime même en prenant 5 mol. d'hydroxylamine pour une de cétonc.

Essais de transposition.

Un premier essai de transposition sous l'influence de la chaleur (6 heures à 270-280° en tube scellé) a fait récupérer 80 0/0 de la matière première sans qu'on trouve d'autre produit. Un autre essai réalisé sous l'influence de l'acide chlorhydrique a au contraire réussi; 3 g. d'isomère solide dissous dans 30 cm³ de cyclohexanol ont été saturés d'acide chlorhydrique à 0° et l'on a abandonné pendant 48 heures; il a été obtenu 2,1 g. d'un liquide qu'un germe d'isomère solide n'a pu amener à cristallisation. L'analyse de ce corps a montré qu'il s'agissait de l'isomère liquide.

Analyse. — ($C_{16}H_{21}O$: H 8,41, C 84,11), tr. H 8,04 C 83,84.

B. Isomère liquide.

L' α -isopropylcyclopentanone (50 g.) mélangée à l'aldéhyde benzolique, est saturée d'acide chlorhydrique sec à la température de — 15°. Après 24 heures de contact, le mélange brun et visqueux est traité à la façon habituelle. On obtient ainsi 40 g. d'une huile distillant à 162-163° sous 11 mm., répondant à la composition cherchée : tr. H 8,18, C 84,32.

De cette cétonc liquide nous avons pu préparer une semicarbazone; le mode opératoire utilisé pour l'isomère solide F. 78° ne fournit que des produits gommeux; mais en reprenant ceux-ci par un mélange hydroalcoolique (100 cm³ d'alcool et 20 cm³ d'eau par 5 g. de cétonc liquide) en traitant comme à l'ordinaire et en chauffant au reflux pendant huit heures, on obtient des cristaux blancs fondant à 169-170° après purification. Ils représentent la semicarbazone de la combinaison benzyldénique liquide.

Analyse. — Tr. N 15,7 (th. 15,5).

Nous n'avons pu préparer d'oxime, même en utilisant des quantités de réactifs cinq fois supérieures à la quantité théorique.

III. Combinaisons benzylidéniques d' α,α -dialcoylcyclopentanones. (M. Louis.)

Nous rappellerons que dans les cas examinés, nous n'avons obtenu qu'une combinaison benzylidénique qui s'est toujours présentée à l'état solide.

A. α,α -Diméthylcyclopentanone.

Nous avons opéré sur une cétone d'alcoylation contenant donc 5 0/0 d'isomère symétrique (6). La condensation au méthylate (2 g. de cétone, 1,9 g. d'aldéhyde, 0,4 g. de sodium, 10 g. d'alcool méthylique, 48 h. de contact) a fourni un liquide visqueux; par refroidissement à -15° il a cristallisé; essoré rapidement il a donné un solide F. $28-29^{\circ}$ fondant à 32° par mélange avec la combinaison benzylidénique F. 36° provenant d'une condensation chlorhydrique, opération répétée selon le mode opératoire précédemment décrit (6). De cette combinaison benzylidénique nous n'avons pu obtenir de semicarbazone.

B. α,α -Méthylisopropylcyclopentanone.

Cette cétone a été isolée suivant le mode opératoire indiqué il y a quelques années (7). Le traitement habituel au méthylate de sodium a fourni une combinaison benzylidénique F. 60° dont le mélange avec celle F. 61° précédemment préparée sous l'influence de l'acide chlorhydrique (7) a fondu à 80° . De cette combinaison benzylidénique nous n'avons pu préparer de semicarbazone; nous n'avons pas davantage pu la transposer soit par un chauffage de 6 heures en tube scellé à 280° soit sous l'influence de l'acide chlorhydrique en milieu cyclohexanoïque, même à 70° .

C. α,α -Méthylpropylcyclohexanone.

Nous avons opéré sur une cétone provenant de l'hydrogénation de la méthylallylcyclohexanone préparée par allylation de l' α -méthylcyclohexanone; cette cétone contenait donc environ 10 0/0 d'isomère symétrique (8). Sous l'influence de l'acide chlorhydrique il avait été précédemment obtenu une combinaison benzylidénique F. 25° . Une condensation au méthylate de sodium nous a fourni un liquide Bb₁₇: $203-204^{\circ}$, mais ce solide et ce liquide ont fourni des semicarbazones de même point de fusion $183-184^{\circ}$ dont le mélange a fondu à 180° . Ces deux semicarbazones et par conséquent ces deux combinaisons benzylidéniques, paraissent identiques.

Analyse de la semicarbazone. — ($C_{17}H_{25}ON_3$; N 14,06), tr. $17,68$.

(6) A. HALLER et R. CORNUERT, *Bull.*, 1926, 39, 1724.

(7) CORNUERT et CHR. BORREL, *Bull.*, 1930, 47, 858.

(8) R. CORNUERT et H. LE BIEAN, *Bull.*, 1927, 41, 1077.

IV. ALTÉRATION DES COMBINAISONS BENZYLIDÉNIQUES A L'AIR.
Altération spontanée.

(MM. Joly, Louis et Robinet.)

Le premier résultat acquis dans cette direction a été l'observation de la fixation d'une molécule d'oxygène par la combinaison benzylidénique d' α -méthylcyclohexanone F. 62-63°. Nous avons constaté que les échantillons de cette substance conservés au laboratoire, avaient pris des teintes variant du jaune au brun clair, la teinte brune étant à la surface, et que le point de fusion avait changé; un échantillon conservé en flacon ouvert à la lumière pendant quatre ans, fondait à 110-115° en surface et en profondeur; un autre, conservé en flacon fermé à l'obscurité, fondait à 90-113° à la surface et à 80-90° en profondeur. En reprenant par l'alcool, il n'a été trouvé dans le premier qu'un corps F. 122-123° et dans le second, un mélange de combinaison benzylidénique inaltérée et de ce corps F. 122-123°. L'analyse de ce dernier a montré qu'il correspond à une fixation d'une molécule d'oxygène sur la combinaison benzylidénique.

Analyse. — Tr. H 7,36-7,26, C 72,25-72,48; th. $C_{14}H_{18}O$, H. 6,89, C 72,41.

De la même manière la benzylidène- α -méthylcyclopentanone F. 57°, après deux mois d'exposition à l'air, fond à 29-30°; simultanément la masse brunit. Six mois après, nous avons fait l'analyse de ce produit et avons constaté qu'il y avait encore fixation d'une molécule d'oxygène.

Analyse. — Tr. H 6,00, C 71,49 ($C_{12}H_{16}O$, : H 6,42, C 71,56 (corps initial H 7,52, C 83,86).

Devant ces résultats nous avons examiné diverses combinaisons benzylidéniques préparées dans notre laboratoire depuis des temps variables; la plupart n'avaient pas vu leur point de fusion changer (9) sauf la combinaison benzylidénique d' α -benzylcyclohexanone F. 76°, qui, au bout de huit ans, présentait les constantes suivantes: suintement 85, fusion 107°, clarté 153 (voir plus loin) et la benzylidènebenzylpropylcyclohexanone qui en 8 ans s'était polymérisée en un liquide très visqueux.

Analyse. — Tr. H 8,2, C 85,8 (th. $C_{22}H_{28}O$: H 8,2, C 86,8).

Altération sous l'influence du rayonnement ultra-violet.
 (MM. André et Strébel.)

Un autre résultat a été la trimérisation spontanée de la benzylidène- α -benzylcyclopentanone (10), grandement accélérée sous l'influence du rayonnement ultra-violet. Ce résultat nous a fait examiner l'effet de ce rayonnement provenant d'une lampe ultra-sol Philips sur diverses combinaisons benzylidéniques.

Nous avons naturellement commencé par l'isomère liquide de la

(9) Voir le 2^e mémoire de cette série.

(10) Voir ce mémoire, § f.

benzylidène- α -benzylcyclopentanone; après 400 heures d'irradiation, le corps était transformé en une masse dure et cassante; l'analyse a révélé une fixation d'oxygène :

Analyse. — Tr. H 6,42, C 80,60 ($C_{19}H_{18}O_2$: H 6,12, C 77,50; corps initial $C_{18}H_{16}O$: H 6,37, C 87,02).

Les deux stéréoisomères se comportent donc de façons très différentes.

Les corps suivants ont été également examinés à ce point de vue.

Benzyldène- α -méthylcyclohexanone F. 61°. — Le point de fusion est tombé en 30 heures à 51-52°; au bout de 40 heures on a trouvé une huile jaune verdâtre, d'odeur forte; on a alors interrompu l'irradiation pendant deux semaines; la masse devenue pâteuse a durci de plus en plus. Après 150 nouvelles heures d'exposition, on a repris à l'alcool et isolé des cristaux blancs F. 121° identiques à ceux obtenus par abandon spontané à l'atmosphère.

Benzyldène- α -méthylcyclopentanone F. 57°. — On a utilisé un échantillon conservé en tube scellé depuis quatre ans et dont le point de fusion n'avait pas changé. En 60 heures d'irradiation, le point de fusion était descendu à 42°; après 80 heures le produit était transformé en une huile verdâtre d'odeur forte. Après 110 heures on a arrêté l'irradiation et abandonné pendant deux semaines; le produit était alors redevenu solide. L'irradiation a été reprise jusqu'à une durée totale de 550 heures; on a obtenu les résultats suivants :

Après 200 heures.....	H 6,9	C 74,40
— 300 —	6,3	70,8
— 550 —	6,1	70,7
Th. p. $C_{12}H_{14}O_2$	6,4	71,5
— $C_{12}H_{14}O$ (corps initial)...	7,5	83,9

Benzyldène- α -isopropylcyclopentanone F. 79°. — Le point de fusion a baissé lentement, et après 750 heures d'irradiation, nous avons obtenu une masse très pâteuse que nous avons analysée :

Analyse. — Tr. H 7,36, C 73,03; th. p. $C_{15}H_{18}O_2$; H 7,31; C 73,71; th. p. $C_{14}H_{16}O$ (corps initial) H 8,41, C 84,11.

Benzyldène- α -isopropylcyclopentanone liquide. — Après 500 h. d'irradiation, le produit n'ayant pas changé d'aspect, nous avons constaté encore une fixation d'oxygène.

Analyse. — Tr. H 7,70, C 76,10.

Ainsi à l'exception de la benzyldène- α -benzylcyclopentanone solide qui s'est trimérisée, toutes les autres combinaisons benzyldéniques examinées ont fixé O_2 sous l'influence des rayons ultraviolets.

Il fallait évidemment se demander si le même phénomène de polymérisation allait se retrouver chez un corps de même structure; aussi avons-nous examiné l'action du rayonnement ultraviolet sur la **benzyldène- α -benzylcyclohexanone F. 76°** qu'on obtient avec un rendement de 56 0/0 en condensant 10 g. d' α -benzylcyclohexanone et 9,2 g. de benzaldéhyde par 8 g. de sodium dissous

dans 100 cm³ d'alcool méthylique; on peut aussi la préparer sous l'influence de l'acide chlorhydrique (11) car l' α -benzylcyclohexanone donne la même combinaison benzyldénique F. 76° aussi bien en milieu acide qu'en milieu alcalin.

Sous l'influence du rayonnement ultraviolet, le point de fusion de ce corps F. 76° commence par diminuer légèrement; au bout de 180 heures d'irradiation, la fusion se fait en deux temps; on observe d'abord un palier très important entre 73 et 75°, puis le reste de la matière fond vers 130°. La durée de ce deuxième palier croît avec la durée de l'irradiation. Au bout de 700 heures le produit, devenu vitreux, a été traité à l'alcool; de 5 g. de matière première transformée, il a été ainsi isolé 1,4 g. d'un corps insoluble dans l'alcool et peu soluble dans le benzène dans lequel nous avons pu cependant le purifier; ce corps a été obtenu fondant à 224° avec un rendement de 14 0/0. L'analyse lui assigne la composition d'une benzyldènebenzylcyclohexanone.

Analyse. — Tr. H 7,48, C 86,56; th. p. C₂₂H₂₀O : H 7,24, C 86,95.

Ici encore il s'agissait de savoir si l'on se trouvait en présence d'un isomère ou d'un polymère; nous avons tenté une ébullioscopie dans le benzène mais nous n'avons pas pu noter la moindre modification de la température d'ébullition; il s'agit d'une polymérisation d'ordre élevé car une variation de température de 0,03-0,04° aurait correspondu à une tétramérisation. Il faut noter que cette polymérisation est beaucoup plus pénible que celle de la benzyldènebenzylcyclopentanone.

(Faculté des Sciences de Nancy.)

N° 64. — Sur les hydrates du sulfate de zinc : par P. VALLET et M. BASSIÈRE.

(13.1.1938.)

En effectuant la déshydratation de l'heptahydrate de sulfate de zinc en température linéairement croissante, on obtient toujours le monohydrate et, dans certaines conditions, l'hexahydrate, tous deux connus depuis longtemps. L'analyse mathématique des courbes représentant les variations de la masse de l'échantillon au cours de sa transformation en monohydrate, en fonction de sa température, révèle en outre l'existence d'un tétrahydrate qui a pu être isolé.

Ces résultats ont été confirmés par l'analyse aux rayons X du sulfate anhydre et de ses quatre hydrates pulvérulents.

1. INTRODUCTION.

La déshydratation par voie sèche de l'heptahydrate de sulfate de zinc donne d'abord un hexahydrate qui donne un monohydrate

(11) R. CORNUBAT et A. MAUREL, *Bull.*, 1931, 40, 1512.

presque dans les mêmes conditions: les tensions de dissociation des deux hydrates supérieurs sont très voisines aux températures où elles ont été déterminées par Frowein (1). Le monohydrate donne directement le sulfate anhydre à température plus élevée: 200°, environ.

L'étude des courbes de solubilité du sulfate de zinc conduit aux mêmes hydrates.

L'existence des hydrates qui ont été signalés, il y a environ un siècle — par Kuhn (2) à deux molécules d'eau, par Anthou (3) et Kahn (4) à 3,5 molécules d'eau et par Pierre (5) à cinq molécules d'eau — n'a jamais été confirmée.

Il est curieux de constater que ces hydrates sont moins nombreux que ceux du sulfate de magnésium et il nous a semblé intéressant de reprendre leur étude par de nouvelles méthodes.

II. ÉTUDE DE LA DÉSHYDRATATION EN TEMPÉRATURE LINÉAIREMENT CROISSANTE.

1° *Mode opératoire.* — Un échantillon d'heptahydrate est chauffé dans un four dont la température croît linéairement en fonction du temps. La masse de l'échantillon et la température du four sont enregistrées en fonction du temps, grâce aux appareils imaginés et réalisés par l'un de nous (6). La déshydratation peut être effectuée dans un courant de débit connu d'air sec ou saturé de vapeur d'eau à la température ambiante. Nous avons employé l'heptahydrate pur de Rhône-Poulenc: le produit était légèrement effleuré et correspondait à la formule $\text{SO}_4\text{Zn} + 6,82\text{H}_2\text{O}$. La teneur en eau du produit utilisé a été déterminée dans toutes les expériences par pesée à la balance de précision du produit initial et du sulfate anhydre résultant de sa déshydratation.

2° *Obtention du monohydrate.* — Dans tous nos essais, nous avons toujours obtenu le monohydrate qui est donc facile à obtenir à partir de l'hexahydrate en température linéairement croissante.

Il avait déjà été obtenu dans une expérience rapide par l'un de nous (7).

3° *Recherche de l'hexahydrate et découverte du tétrahydrate.*

A) *Analyse des courbes masse-température relatives à la transformation de l'heptahydrate en monohydrate.* — La courbe I de la figure 1 représente les variations de la masse de 350 mg. d'heptahydrate au cours de sa déshydratation dans un courant d'air sec de 9,3 litres/heure avec une vitesse d'échauffement de 40°/heure environ, comme le montre la courbe II de la même figure. La matière pulvérulente était placée dans une coupelle de platine de 15 mm. de diamètre et 6 mm. de profondeur.

La portion A B de cette courbe I ne révèle la présence d'aucun

hydrate intermédiaire dans le passage de l'heptahydrate au monohydrate.

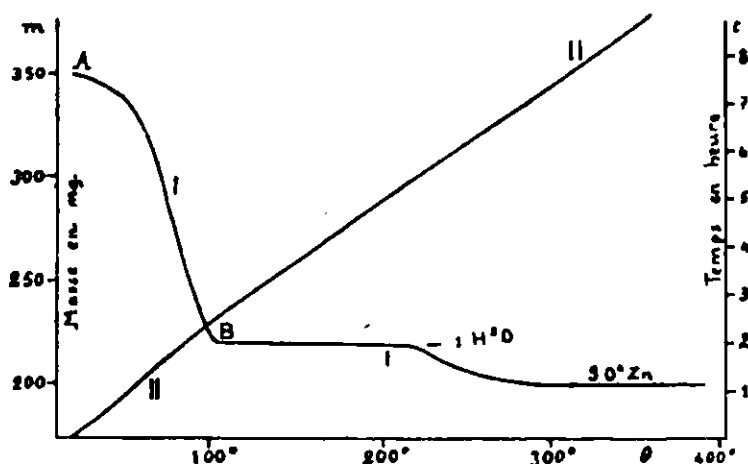


Fig. 1.

Déshydratation de 350 mg. d'heptahydrate de sulfate de zinc, dans un courant d'air sec, en température linéairement croissante. La courbe I est la courbe masse-température, la courbe II est la courbe temps-température.

A partir de cet arc de courbe, nous avons calculé pour différentes températures, la fraction x d'heptahydrate non transformé en monohydrate et nous avons représenté (*fig. 2*) les variations de $\log.\log.1/x$ en fonction de la température θ . La courbe ainsi obtenue présente deux points anguleux A et A' correspondants respective-

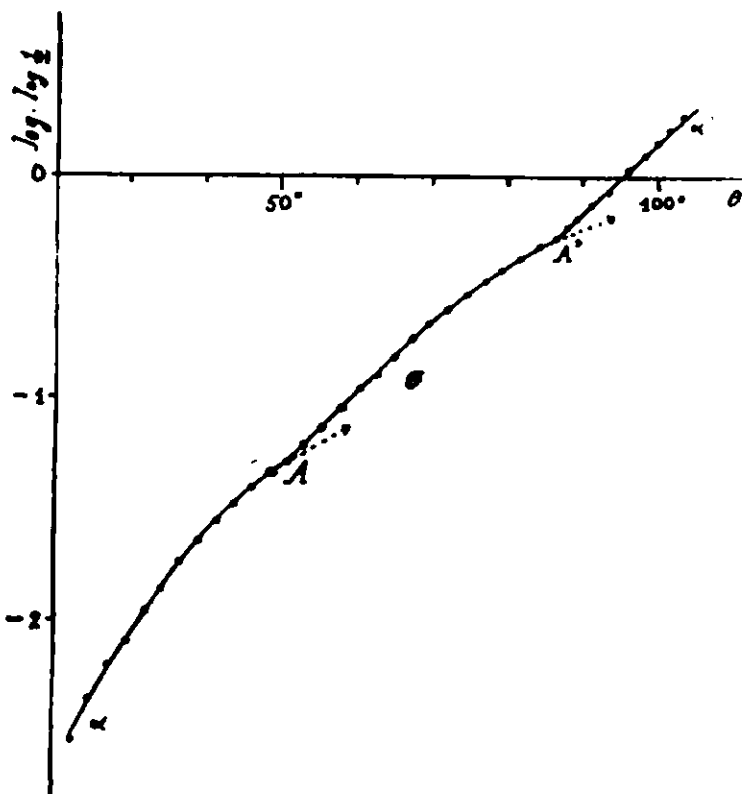


Fig. 2.

Transformée bilogarithmique ($\log.\log.1/x$ en fonction de la température θ) de l'arc A B de la courbe I de la figure 1, relatif à la transformation de l'heptahydrate au monohydrate.

ment à $x = 0,88$ et $x = 0,28$. Nous avons souligné l'existence de ces points anguleux en menant (en pointillé) la tangente en A à l'arc «A et la tangente en A' à l'arc AA'.

Ces points anguleux indiquent la présence de deux phénomènes perturbateurs dans la déshydratation étudiée ainsi que l'un de nous l'a déjà montré (8 et 9) : nous avons admis que A est dû à la formation de l'hexahydrate et A' à celle d'un hydrate intermédiaire entre l'hexahydrate et le monohydrate final.

L'expérience rapide exécutée antérieurement par l'un de nous (7) portant sur un échantillon de 750 mg., déshydraté dans un courant d'air sec à la vitesse de 200°/heure donnait un résultat analogue : la transformée bilogarithmique de la portion AB de la courbe I (*loc. cit.* fig. 4) relative à la transformation de l'heptahydrate en monohydrate, présentait deux points anguleux pour $x = 0,98$ et $x = 0,60$, rappelant les points A et A' de la figure 2.

B) *Influence de la vitesse d'échauffement.* — L'expérience précédente reprise avec des vitesses d'échauffement plus faibles, 15°/heure, nous a conduit à des courbes analogues à la courbe I de la figure 1 ; leurs transformées bilogarithmiques possèdent encore deux points anguleux d'autant mieux marqués que la vitesse d'échauffement est plus faible.

C) *Influence de la masse de matière.* — En diminuant la masse de matière utilisée de 700 à 200 mg. et en effectuant la déshydratation dans un courant d'air sec de 9,5 litres/heure avec une vitesse d'échauffement de 40°/heures environ, nous n'avons pas obtenu l'hexahydrate, nous avons seulement remarqué une transformation plus rapide de l'heptahydrate en monohydrate : cette transformation, terminée vers 115° avec 700 mg. de matière, était achevée dès 90° avec 200 mg. dans les mêmes conditions.

D) *Influence de la vapeur d'eau, obtention de l'hexahydrate.* — Nous avons placé 200 mg. d'heptahydrate dans la coupelle de platine

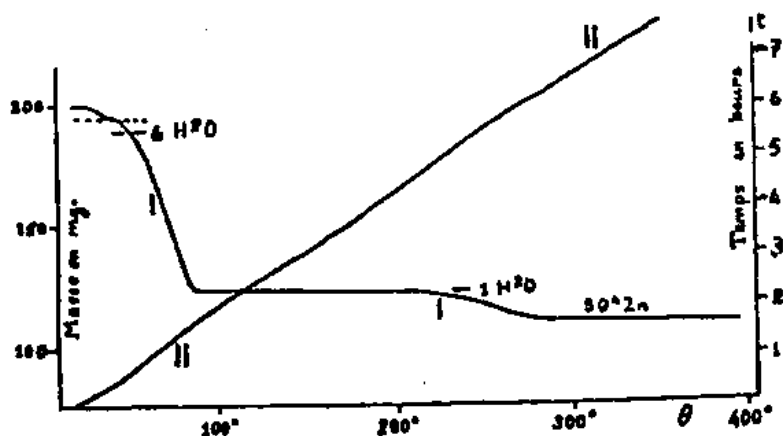


Fig. 3.

Déshydratation de 200 mg. d'heptahydrate de sulfate de zinc, dans un courant d'air saturé de vapeur d'eau à 21° avec une vitesse d'échauffement de 40°/heure. La courbe I est la courbe masse-température ; elle indique la formation de l'hexahydrate. La courbe II est la courbe temps-température.

déjà utilisée. Nous avons effectué la déshydratation dans un courant d'air saturé de vapeur d'eau à 21° et à la même vitesse d'échauffement, 40°/heure. La courbe I de la figure 3 représente cette déshydratation. Elle possède un point d'inflexion à tangente horizontale (tracée en pointillé) correspondant à l'hexahydrate.

En réalité, l'ordonnée de ce point d'inflexion est supérieure à celle qui correspondrait à l'hexahydrate (indiquée sur la figure). Il est probable que l'hexahydrate obtenu se décompose en monohydrate avant que tout l'heptahydrate soit transformé en hexahydrate. Ce résultat n'est pas surprenant : les deux hydrates supérieurs ont des tensions de dissociation très voisines. D'après Frowein (1), ces tensions de dissociation seraient, en mm. de mercure, de 22,39 pour l'heptahydrate et 18,83 pour l'hexahydrate, à 30° et de 14,70 pour l'heptahydrate et de 13,29 pour l'hexahydrate à 25°. Comme la tension maxima de la vapeur d'eau est de 18,49 mm. d'après les tables de Regnault, on comprend que les deux hydrates ne se décomposent pas encore à 25° dans l'expérience réalisée. Un peu au-dessous de 30°, l'heptahydrate doit se décomposer en hexahydrate stable mais dès 30°, cet hexahydrate n'est plus stable dans les conditions de l'expérience et il se déshydrate à son tour alors qu'il vient à peine de se former.

En opérant dans ces conditions, et en arrêtant la déshydratation au point d'inflexion, nous avons pu préparer l'hexahydrate pour faire son spectre de rayons X.

Remarque. — Avec une masse de matière de 1.200 mg. une vitesse d'échauffement plus faible, 15°/heure et en opérant la déshydratation dans un courant d'air saturé de vapeur d'eau à 20°, nous n'avons pas observé l'apparition de l'hexahydrate.

Dans les essais précédents, la masse de matière ne paraît pas avoir d'influence sur l'apparition de l'hexahydrate tandis que le remplacement de l'air sec par de l'air saturé de vapeur d'eau à la température ambiante est décisif. Quand on utilise une grande quantité de matière, la substitution de l'air humide à l'air sec est sans action : ceci met en évidence l'importance de la masse de matière employée.

E) *Influence de l'état de la matière : obtention du tétrahydrate.* — En remplaçant l'heptahydrate pulvérulent des essais précédents par un cristal unique, nous avons vu disparaître l'hexahydrate (même avec un cristal de 200 mg. et un courant d'air humide) mais apparaître le tétrahydrate qui se marque nettement par un *palier de masse*.

La courbe I de la figure 4, déjà publiée antérieurement par l'un de nous (10), est la courbe masse-température relative à un cristal unique d'heptahydrate de notre provision, de 445 mg. et toujours placé dans la même coupelle de platine. La déshydratation a été effectuée dans un courant d'air saturé de vapeur d'eau à 22° avec une vitesse d'échauffement de 50°/heure environ. Le tétrahydrate est indiqué par un très court palier qui finit très brusquement vers 100° où le tétrahydrate semble instable et se décompose en monohydrate.

Nous avons reproduit plusieurs fois cette expérience sans

toujours obtenir le tétrahydrate. Or le cristal avait gardé sa forme initiale quand le tétrahydrate s'était marqué sur la courbe masse-température tandis qu'il s'était fragmenté chaque fois que le tétra-

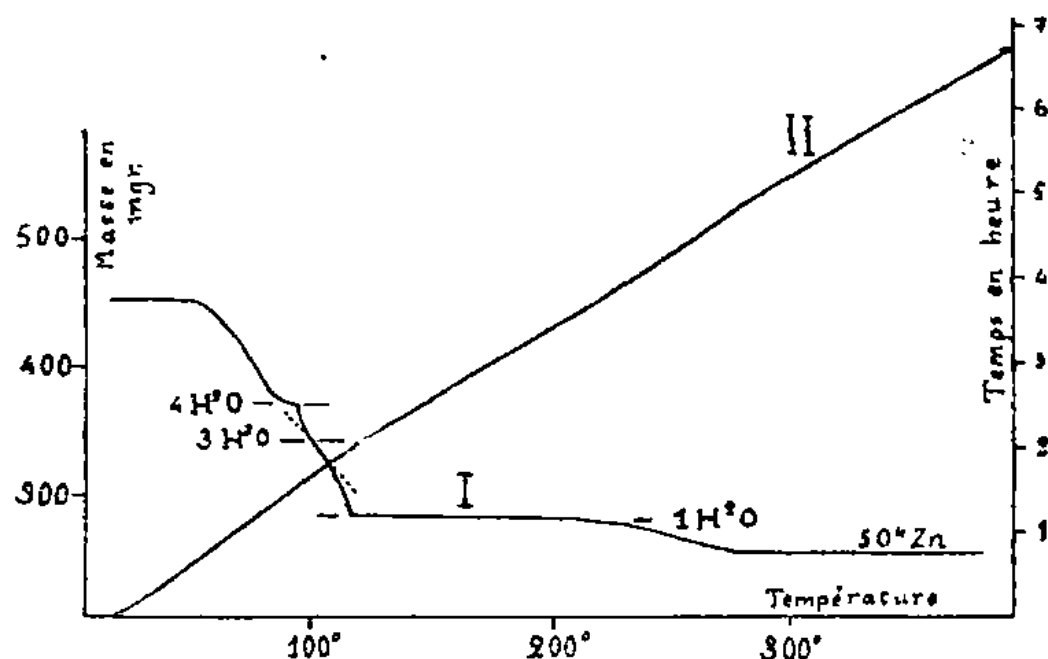


Fig 4.

Déshydratation d'un cristal unique d'heptahydrate de sulfate de zinc, de 445 mg., dans un courant d'air saturé de vapeur d'eau à 22° avec une vitesse d'échauffement de 50°/heure. La courbe I est la courbe masse-température : elle indique la formation du tétrahydrate par un palier de masse. La courbe II est la courbe temps-température.

hydrate n'était pas indiqué. Nous pensons qu'une certaine pression de vapeur d'eau est nécessaire pour l'obtention de ce tétrahydrate; quand le cristal conserve sa forme, la vapeur d'eau donnée par la déshydratation de l'heptahydrate s'échappe plus difficilement du cristal et sa pression à l'intérieur du cristal, est suffisante pour donner le tétrahydrate. C'est d'ailleurs à cette pression de la vapeur d'eau que nous attribuons l'éclatement du cristal quand le tétrahydrate n'apparaît pas.

L'hypothèse précédente est vérifiée par les faits suivants : Un cristal de trop faible masse, 200 mg., par exemple, ne nous a jamais permis d'obtenir le tétrahydrate. De même, un cristal plus pesant mais allongé et de petites dimensions transversales, ne le donne pas non plus. Il en est enfin de même, si on remplace l'air humide par de l'air sec. Dans ces trois cas, la diffusion de la vapeur d'eau est plus facile et la pression de la vapeur d'eau à l'intérieur du cristal doit être insuffisante.

C'est probablement aussi parce que la pression de la vapeur d'eau est insuffisante dans l'atmosphère qui entoure la matière quand celle-ci est pulvérisée et que la vapeur d'eau résultant de sa décomposition se diffuse très vite, que le tétrahydrate n'apparaît pas.

Nous avons préparé le tétrahydrate que nous avons analysé par la méthode de Debye et Scherrer en pulvérisant le produit obtenu au cours d'une expérience analogue, arrêtée au palier de masse du

tétrahydrate. Le produit avait alors la forme du cristal initial. En le pulvérisant, nous avons vu que le cœur était humide. Cette humidité provient sans doute de la condensation, par refroidissement, de la vapeur d'eau intérieure dont nous avons admis l'existence à l'intérieur du cristal quand le tétrahydrate apparaît. Nous avons en outre observé qu'en pulvérisant le cristal à la sortie du four, dès son refroidissement, le produit pulvérulent présentait aux rayons X l'aspect d'un mélange en proportions semblables d'heptahydrate et de monohydrate. Nous pensons que l'eau dont nous constatons l'existence au sein du cristal devait à froid reproduire l'heptahydrate et comme cette eau était en quantité insuffisante pour transformer en heptahydrate tout le sulfate de zinc celui-ci passait en partie à l'état de monohydrate. Pour obtenir le tétrahydrate que nous avons analysé, nous avons laissé refroidir le cristal à sa sortie du four et nous avons laissé à l'eau intérieure le temps de s'unir au sulfate de zinc et de donner des cristaux de tétrahydrate cette cristallisation étant amorcée par les cristaux de tétrahydrate déjà présents dans le cristal.

4° *Existe-t-il un trihydrate.* — La courbe masse-température I de la figure 4, relative aux essais précédents, offre un point d'inflexion à tangente non horizontale (indiquée en pointillé sur la figure) pour une valeur de X correspondant assez exactement à un trihydrate. Ce point d'inflexion existe sur toutes les courbes où se marque le tétrahydrate. Nous avons pensé pouvoir l'attribuer à un trihydrate du sulfate de zinc. L'analyse aux rayons X de cet hydrate présumé, obtenu en arrêtant la déshydratation au moment opportun, montre qu'il est un simple mélange de tétrahydrate et de monohydrate.

Donc, le trihydrate s'il existe, ne se manifeste pas dans nos expériences.

5° *Existe-t-il un hydrate inférieur au monohydrate.* — En plaçant l'heptahydrate dans un tube de verre « pyrex » de 60 mm. de profondeur et de 6 mm. de diamètre, nous avons observé un palier de



Fig. 5.

Déshydratation de 600 mg. d'heptahydrate de sulfate de zinc placé dans un tube de verre de 60 mm. de profondeur et 6 mm. de diamètre. L'opération est effectuée dans un courant d'air saturé de vapeur d'eau à 20°, à la vitesse de 40°/heure. (La courbe d'échauffement n'est pas représentée).

masse sur la courbe masse-température, pour une teneur en eau inférieure à celle qui correspond au monohydrate et que nous pensions pouvoir attribuer à un nouvel hydrate du sulfate de zinc (cf. *fig. 5*).

Nous avons cherché à préciser son existence de la manière suivante.

A. Quand on arrête la déshydratation au monohydrate, au présumé nouvel hydrate ou au sulfate anhydre, le produit forme une masse dure, adhérente aux parois du tube. Nous avons pu constater qu'il y avait fusion de la matière *avant l'obtention du monohydrate*, cette fusion produisant l'agglomération des grains de la matière initialement pulvérulente. Le palier de masse pouvait être dû à la difficulté que devait rencontrer la vapeur d'eau pour s'échapper des couches sous-jacentes du produit fondu. L'eau restant fixée au sulfate sous forme de monohydrate tant que la tension de dissociation de ce dernier n'était pas suffisante pour permettre à la vapeur d'eau de traverser la couche compacte de sulfate anhydre superficiel.

Nous avons vérifié cette hypothèse en déshydratant dans les mêmes conditions du monohydrate *pulvérulent*, placé *dans le même tube*. Aucune fusion ne se produisant plus, la matière restait pulvérulente et le palier de masse inférieur à celui du monohydrate disparaissait : tout au plus, observait-on une légère inflexion de la courbe masse-température, correspondant d'ailleurs à *une teneur en eau variable d'une expérience à l'autre*. Il est probable que le monohydrate des couches profondes entre en décomposition pour des températures plus élevées que celui des couches superficielles et se décompose moins rapidement, d'où le point d'inflexion observé. La figure 6 représente une de ces décompositions ; elle est relative

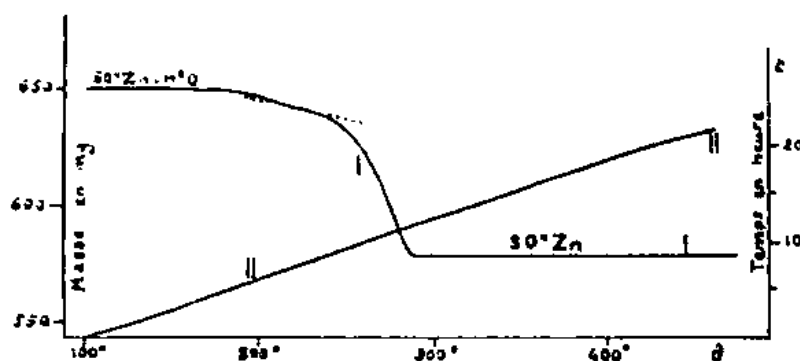


Fig. 6.

Déshydratation dans un courant d'air saturé de vapeur d'eau à 20° et avec une vitesse d'échauffement de 15°/heure, de 650 mg. de *monohydrate* de sulfate de zinc, placé dans un tube de verre de 60 mm. de profondeur et 6 mm. de diamètre. La courbe I est la courbe masse-température et la courbe II, la courbe temps-température.

à 650 mg. de monohydrate chauffé, à partir de 100°, à la vitesse de 15°/heure ; le point d'inflexion est à peine visible ; nous avons tracé la tangente (en pointillé) à la courbe en ce point. Quant aux variations de l'ordonnée de ces points d'inflexion elles proviennent sans doute du tassage variable de la matière.

B. Nous avons analysé cet hydrate présumé aux rayons X, par la méthode de Debye et Scherrer. Il se comporte comme un mélange de monohydrate et de sulfate anhydre.

C. Les transformées bilogarithmiques des courbes masse-température relatives à la déshydratation du monohydrate placé dans un petit creuset ou une petite coupelle de platine sont sans point anguleux.

Donc, dans nos expériences, aucun hydrate inférieur au monohydrate ne se manifeste.

III. EXAMEN DES PRODUITS AUX RAYONS X.

Pour reconnaître les phases en présence dans les produits prélevés en divers stades de la déshydratation, nous les avons analysés par les rayons X. Les diagrammes de Debye et Scherrer ont été effectués avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre, sur des échantillons enfermés dans de petits tubes scellés de verre « pyrex » de 0,6 mm. de diamètre. Ceux-ci étaient suffisamment minces (moins de 0,01 mm. d'épaisseur) pour ne pas absorber notablement le rayonnement. Le tableau joint donne les distances des plans réticulaires correspondant aux différents anneaux des diagrammes, ainsi que les intensités notées de 1 à 10 par simple appréciation visuelle (les raies les moins intenses ont été omises dans ce tableau); la lettre *b* indique une raie élargie en bande. La figure 7, où les anneaux sont

Diagrammes X des hydrates du sulfate de zinc.

$SO_4Zn, 7H_2O$		$SO_4Zn, 6H_2O$		$SO_4Zn, 4H_2O$		SO_4Zn, H_2O		SO_4Zn	
<i>d</i>	I	<i>d</i>	I	<i>d</i>	I	<i>d</i>	I	<i>d</i>	I
5,35	9	6,84	5	5,85	5	4,81	9	4,20	10
4,40	2	5,41	8	5,37	5	3,76	3	3,57	10
4,22	10	4,45	10	4,90	5	3,39	10	2,65	8
3,76	3	3,97	8	4,38	10	3,24	5	2,45	5
3,44	5	3,61	3	4,03	9	2,53	7	2,30	3
2,87	5	3,40	6	3,61	4	2,34	4	1,980	3
2,71	5	3,22	5	2,93	8	2,19	4	1,810	2
2,26	2	2,96	7	2,29	4	2,10	4	1,765	3
2,20	4	2,71	3	2,025	3	1,990	4	1,685	2
2,10	4	2,56	5	1,865	3	1,960	4	1,561	3
1,950	3	2,42	5			1,900	4	1,455	3
1,865	3	2,34	5			1,810	4	1,396	3
1,790	2	2,10	2			1,675	4 b.	1,284	2
1,710	2	1,960	5			1,615	3	1,165	2
1,655	2	1,900	5			1,585	3	0,995	2
1,625	3	1,810	3			1,552	2		
		1,710	2			1,500	3		
		1,650	2 b.			1,434	3 b.		
		1,505	4			1,410	3		
		1,445	4			1,284	3		
		1,375	2 b.			1,263	3		
		1,285	5			1,247	2		
		1,235	2			1,179	2 b.		
		1,220	2			1,054	3		
		1,195	5			1,012	3		
		1,048	2			0,996	2		
						0,984	2		
						0,974	2		
						0,935	2		

représentés en fonction de θ (pour $Cu K\alpha$), rend plus clairement l'aspect des clichés.

Les diagrammes de $\text{SO}_4\text{Zn} + 7\text{H}_2\text{O}$, de $\text{SO}_4\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$ et de SO_4Zn correspondent bien à ceux qu'on peut déduire des données bibliographiques (Westenbrink, Hammel, Schiff, 11 à 14). Pareille com-

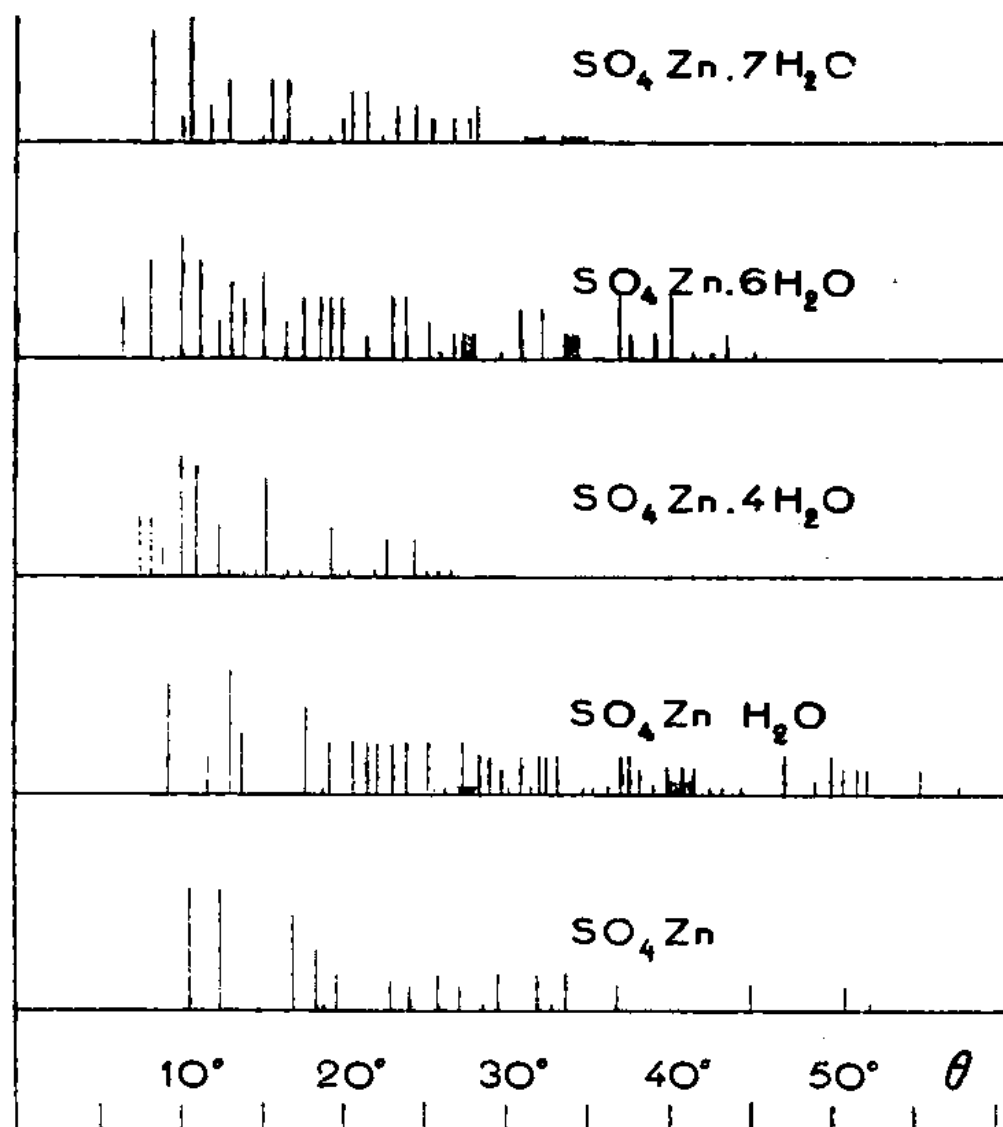


Fig. 7.

Représentation schématique des diagrammes X du sulfate de zinc anhydre pulvérulent et de ses quatre hydrates pulvérulents. La position des différentes raies est indiquée en fonction de l'angle θ et leurs intensités respectives sont figurées approximativement par la longueur des ordonnées.

paraison est impossible pour $\text{SO}_4\text{Zn} + 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{SO}_4\text{Zn} + 4\text{H}_2\text{O}$, faute de renseignement cristallographique tant soit peu récent. Ils appartiennent tous deux à des systèmes comportant plus de deux paramètres et l'interprétation de leurs diagrammes est difficile.

IV. CONCLUSION.

1° Le tétrahydrate de sulfate de zinc n'a pas été trouvé par l'étude statique de la déshydratation de l'heptahydrate ou de l'hexahydrate. C'est grâce à l'analyse mathématique des courbes masse-température obtenues par l'étude de la déshydratation en

température linéairement croissante que son existence a été révélée. C'est ensuite en variant les conditions dans lesquelles était produite cette déshydratation que ce nouvel hydrate a été isolé ;

2° L'attention a déjà été attirée sur la nécessité d'éviter la fusion de la matière. Dans le cas présent, cette fusion ne se traduit pas directement par un palier de masse mais l'agglomération de la matière qu'elle entraîne, modifie les conditions de la déshydratation du monohydrate et donne naissance, indirectement, à un palier de masse ne correspondant à aucun composé défini ;

3° Conformément aux études antérieures de l'un de nous (9) nous constatons qu'il est indispensable de varier les conditions expérimentales pour obtenir certains composés intermédiaires. Les conditions les plus favorables à l'apparition des divers composés donnés par un système déterminé, ne sont d'ailleurs pas les mêmes ;

4° Comme dans l'emploi d'autres méthodes d'étude, l'analyse par les rayons X nous a été d'un très précieux secours pour caractériser ou identifier les composés définis.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) FROWEIN, *Z. Physik, Chem.*, 1887, 1, 13.
- (2) KUHN, *Schweiggers J.*, 1890, 60, 337.
- (3) ANTHON, *J. prakt. Chem.*, 1887, 10, 352.
- (4) KANE, *Ann. Chim. Phys.* [2], 1839, 72, 367.
- (5) PIERRE, *Ann. Chim. Phys.* [3], 1846, 16, 241.
- (6) VALLET, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 103.
- (7) VALLET, *C. R.*, 1934, 198, 1860.
- (8) VALLET, *C. R.*, 1935, 200, 315.
- (9) VALLET, *Ann. Chim.*, 1937, 7, 298.
- (10) VALLET, *C. R.*, 1937, 204, 496.
- (11) WESTENRINK, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, 1926, 29, 1223 et 1374.
- (12) HAMMEL, *C. R.*, 1936, 202, 2147.
- (13) HAMMEL, *C. R.*, 1936, 202, 57.
- (14) SCHIFF, *Z. Krist.*, 1934, 57, 379.

N° 65. — Recherches sur les oxydes anthracéniques dissociables : Influence des groupes aliphatiques en méso ; par M. Antoine WILLEMART.

(13.4.38.)

Le méthyl-9-anthracène, l'éthyl-10-anthracène, le diméthyl-9.10-anthracène et le méthyl-9-éthyl-10-anthracène sont capables d'absorber à la lumière de l'oxygène pour donner des photooxydes de formules respectives :



Ces nouveaux photooxydes, à la différence de ceux antérieurement étudiés, ne dégagent pas d'oxygène par thermolyse.

L'étude de l'oxydation photochimique du méthyl-9-anthracène et de l'éthyl-9-anthracène peut être perturbée par la possibilité de photo-

polymérisation de ces hydrocarbures, ce qui fournit des polymères homologues du para-anthracène.

La formule de constitution de ces nouveaux photooxydes est discutée.

A. — Ayant entrepris une étude systématique de l'oxydabilité réversible, définie suivant Ch. Dufrasse (1), pour différents hydrocarbures anthracéniques substitués en méso, nous avons successivement envisagé l'influence soit de deux substituants aromatiques (2), soit d'un substituant aromatique et d'un substituant aliphatique (3). Nous n'avons pas manqué d'étendre ce travail au cas de composés anthracéniques substitués en méso uniquement par des groupes aliphatiques et, pour cela, nous avons choisi les plus simples d'entre eux, à savoir : le méthyl-9 anthracène, l'éthyl-9 anthracène, le diméthyl-9.10 anthracène, et le méthyl-9 éthyl-10 anthracène (4). Ces composés ont été préparés par l'action d'un magnésien, soit sur l'antrone pour les deux premiers, soit sur la méthyl-9 antrone pour les deux derniers.

Ces quatre hydrocarbures anthracéniques nouvellement expérimentés sont, eux aussi, capables d'absorber (en solution sulfo-carbonique sous l'influence de la lumière solaire) l'oxygène de l'air, molécule à molécule, pour donner des photo-oxydes de formules respectives :



Ces photooxydes, soumis à l'action de la chaleur, se sont comportés d'une façon différente de ceux antérieurement étudiés. Par l'action progressive de la chaleur, on constate bien une décomposition partielle, mais sans dégagement gazeux et, par conséquent, sans libération d'oxygène. Un chauffage brutal permet toutefois l'obtention d'un gaz contenant un peu d'oxygène, mais la quantité recueillie était toujours relativement peu importante, à peine de l'ordre de 10 0/0 de la quantité théorique dans les expériences les plus favorables. De plus, ce dernier mode opératoire s'apparente plutôt à une fusion instantanée qu'à une « thermolyse ».

Pour deux hydrocarbures qui font l'objet de ce travail il nous a été possible de mettre en évidence une particularité importante déjà rencontrée pour l'antracène lui-même (5) : l'action photochimique de la lumière sur des solutions de ce composé peut produire deux réactions différentes suivant la nature du solvant. C'est ainsi que nous avons constaté pour le méthyl-9 anthracène et l'éthyl-9 anthracène, qui d'après ce qui a été exposé ci-dessus se *photo-oxydent en solution sulfo-carbonique*, la possibilité de se *photopolymériser en solution étherée* (6). L'étude de cette photopolymérisation n'a pas encore pu être approfondie, mais sa possibilité suffit à indiquer une perturbation importante que l'on peut rencontrer dans une étude des transformations photochimiques des hydrocarbures anthracéniques.

B. — Si l'on excepte l'anthranyl-anthracène (7), d'après tous les exemples actuellement connus, il ne semble pas que l'oxydation photochimique d'un composé anthracénique soit influencée ni par le nombre, ni par la nature des substituants en méso, tant que l'on ne considère que des substituants purement hydrocarbonés. Ainsi Ch. Dufraisse et ses collaborateurs ont pu préparer jusqu'à ce jour, d'une part, quatorze photooxydes d'hydrocarbures anthracéniques diversement substitués en 9 et 10 (par des radicaux aliphatiques et aromatiques), d'autre part, trois photooxydes de composés anthracéniques substitués en 9 et 10 par deux phényles, mais ayant en outre un substituant non hydrocarboné en 2 (brome, carbonyle, carbométhoxyle) (14).

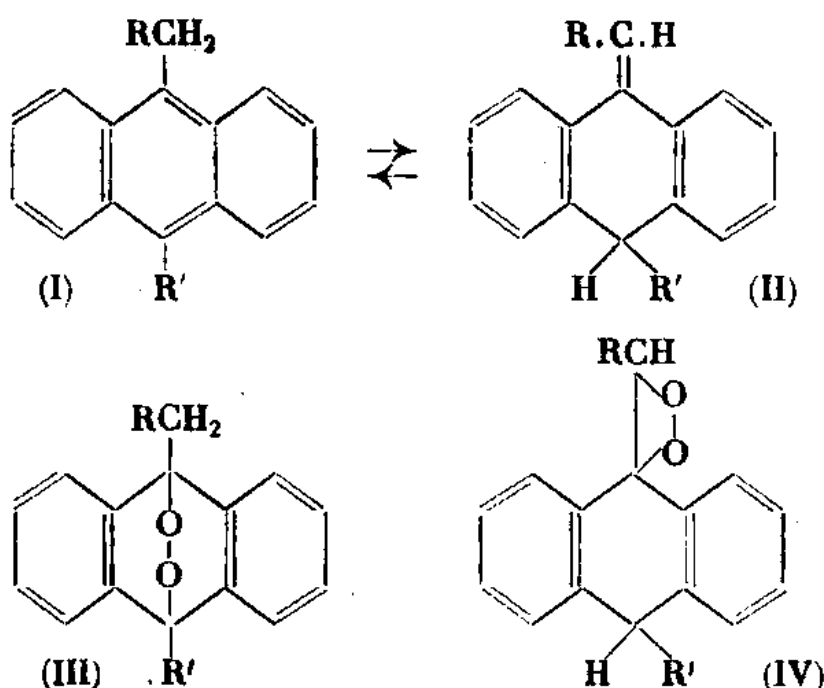
Par contre, si l'on admet comme « seul critère vraiment infailible de l'oxydabilité réversible un rendement élevé en oxygène » (1) lors de la dissociation thermique, cette propriété, qui fut l'objet de notre étude, ne se rencontrerait que pour des composés anthracéniques ayant deux substituants en méso de nature aromatique. Cette conclusion découle de l'examen du tableau I où sont reportés les divers pourcentages d'oxygène gazeux obtenus par « thermo-lyse » des divers photooxydes. (Voir tableau I.)

TABLEAU I.

Décomposition thermique des photooxydes de	Rendement en oxygène dégagé
Anthracène.....	0 0/0
Méthyl-9-anthracène.....	0 0/0
Ethyl-9-anthracène.....	0 0/0
Diméthyl-9, 10-anthracène.....	0 0/0
Méthyl-9-éthyl-10-anthracène.....	0 0/0
Phényl-9-anthracène.....	12 0/0
Phényl-9-méthyl-10-anthracène.....	20 0/0
Phényl-9-éthyl-10-anthracène.....	35 0/0
Diphényl-9, 10-anthracène.....	96 0/0
Diorthotolyl-9, 10-anthracène (impur).....	83 0/0
Dimétatolyl-9, 10-anthracène.....	94 0/0
Diparatolyl-9, 10-anthracène.....	94 0/0
Di α -naphthyl-9, 10-anthracène.....	90 0/0
Di β -naphthyl-9, 10-anthracène.....	95 0/0
Diphényl-9, 10-bromo-2-anthracène.....	91 0/0
Diphényl-9, 10-carboxy-2-anthracène.....	91 0/0
Diphényl-9, 10-carbométhoxy-2-anthracène.....	92 0/0

A priori, il semble surprenant que l'action de la chaleur puisse agir d'une façon différente sur de tels composés obtenus tous suivant un même mode opératoire à partir d'hydrocarbures ayant la même structure générale.

On pourrait supposer que la nature des photooxydes (bien que possédant une composition globale identique : Hydrocarbure + O₂) ne soit pas toujours comparable. En effet, si l'un au moins des substituants est aliphatique, par suite de la tautomérie transannulaire, l'hydrocarbure pourrait agir sous deux formes : l'une anthracénique I et l'autre méthylène-dihydroanthracénique II :



A la structure anthracénique correspondrait un photooxyde de constitution III, qui est la seule vraisemblance quand les deux substituants en méso sont aromatiques ; à la structure méthylène-dihydro-anthracène correspondrait un photooxyde de constitution IV analogue en quelque sorte au peroxyde de diphenyléthylène antérieurement décrit par Staudinger (8).

Cette conception aurait pu recevoir un appui, s'il avait été possible de mettre en évidence la structure méthylène-dihydro-anthracène pour les hydrocarbures eux-mêmes par spectroscopie : mais, quelle que soit la nature des groupements en méso, les spectres des hydrocarbures anthracéniques sont semblablement composés de 4 bandes d'absorption caractéristiques de l'anthracène lui-même avec un simple décalage vers les grandes longueurs d'onde. (Voir tableau II.)

TABLEAU II.

Hydrocarbures

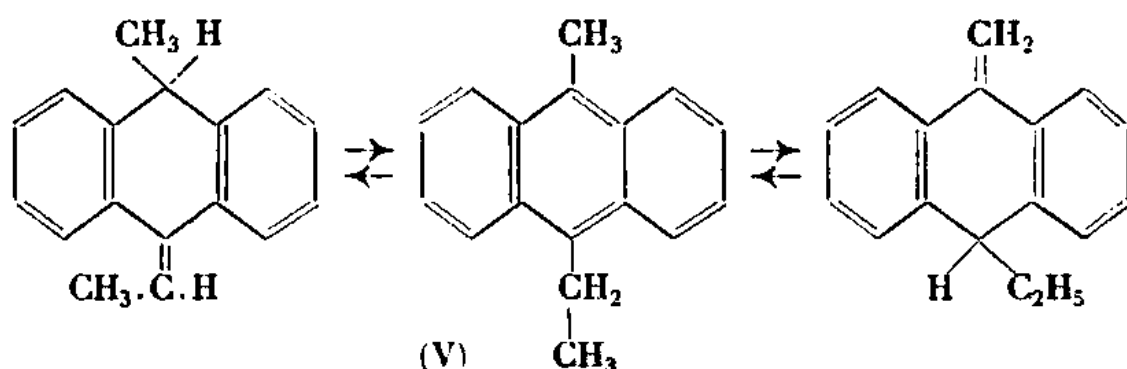
Maxima en Angströms

Hydrocarbures	Maxima en Angströms			
Anthracène	3800	3600	3430	5260
Méthyl-9-anthracène	3900	3700	3500	3340
Ethyl-9-anthracène	3900	3700	3500	3340
Diméthyl-9,10-anthracène	4000	3800	3600	3410
Méthyl-9-éthyl-10-anthracène	4000	3800	3600	3440
Phényl-9-anthracène	3900	3700	3500	3410
Phényl-9-méthyl-10-anthracène	4000	3780	3600	3410
Phényl-9-éthyl-10-anthracène	4000	3790	3600	3410
Diphényl-9,10-anthracène	3970	3760	3570	3400
Di-ortho-tolyl-9,10-anthracène	3990	3775	3580	3400
Di-méta-tolyl-9,10-anthracène	3990	3760	3560	3400
Di-paratolyl-9,10-anthracène	4000	3800	3600	3410
Di- α -naphtyl-9,10-anthracène	3990	3770	3580	3400
Di- β -naphtyl-9,10-anthracène	4000	3800	3600	3410

Il en a été de même des spectres d'absorption ultra-violets des photooxydes eux-mêmes qui, bien que n'étant pas très caractéristiques, n'ont pas révélé de dissemblances bien nettes.

Un autre argument en faveur de la structure méthylène-dihydro-

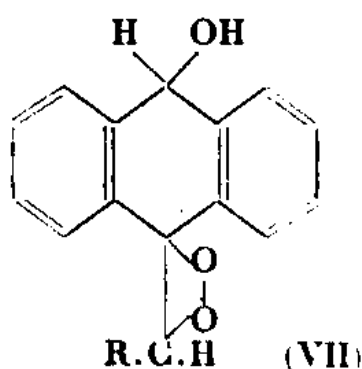
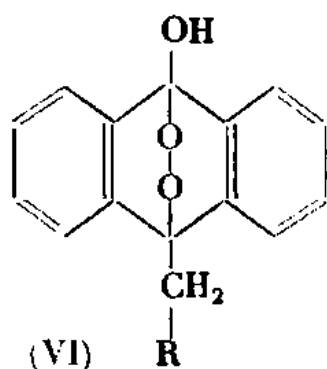
anthracène aurait pu être fourni par l'obtention de deux photooxydes isomères dans le cas où la tautomérie trans-annulaire pourrait jouer sur les deux sommets méso en donnant naissance à deux formes distinctes : c'est, en particulier, le cas du méthyl-9-éthyl-10-anthracène V :



L'obtention effectivement constatée d'un seul photooxyde n'a toutefois pas permis d'appuyer cette hypothèse : ce fait expérimental peut évidemment résulter d'une structure privilégiée. Enfin, contre une structure spéciale pour certains photooxydes, il convient de signaler que l'on connaît des photooxydes ne dégageant pas d'oxygène par « thermolyse » (photooxyde de l'anthracène lui-même) (5) ou peu d'oxygène (photooxyde de phényl-9 anthracène) (6), pour lesquels la structure méthylène-dihydro-anthracène ne peut en toute rigueur se concevoir.

On peut donc, jusqu'à plus ample information, admettre que l'analogie des modes de préparation entraîne l'analogie de constitution et que, par conséquent, tous les photooxydes anthracéniques qui ont été obtenus peuvent être représentés suivant le schéma III avec un pont peroxydique en méso.

Cette constitution particulière est celle qui a été primitivement envisagée par Ch. Dufraisse pour les oxydes anthracéniques obtenus photochimiquement. Elle a d'ailleurs été utilisée antérieurement par P. L. Julian (10) pour des peroxydes obtenus par autoxydation d'une série de composés anthracéniques tels que l'éthyl-9-anthranol, le propyl-9-anthranol et le benzyl-9-anthranol (formule VI avec $R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$).



On peut se demander si ces peroxydes sont véritablement formés, sans intervention de l'énergie lumineuse ; dans ce cas, ils pour-

raient en réalité être considérés comme des peroxydes de liaison éthyléniques dus à la structure méthylène-dihydro-anthracénique que nous venons de discuter, et leur composition serait mieux représentée par VII que par VI. Il faut d'ailleurs remarquer que l'argument donné par l'auteur lui-même comme preuve de la structure VI (formation d'antraquinone et d'alcool RCH_2OH) n'excluerait nullement la structure VII.

En somme, il semble résulter de l'exposé précédent que ce ne soit pas à une différence de structure des photooxydes anthracéniques étudiées qu'il faille attribuer les variations obtenues en oxygène dégagé par « thermolyse ». A une identité de structure doit correspondre une identité de l'action de la chaleur : dans un acte primaire tous ces photooxydes devraient obligatoirement se dissocier respectivement en oxygène et en hydrocarbure. Ce serait dans une action secondaire, sorte de deuxième acte, que la nature des substituants en méso pourraient avoir une influence sur le taux d'oxygène dégagé à l'état gazeux : en particulier, l'absence de substituants aromatiques rendraient la structure anthracénique plus apte à subir une action oxydante, ce qui entraverait ou même annulerait, suivant les cas, le départ de l'oxygène.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Méthyl-9-anthracène.

Cet hydrocarbure a été obtenu par l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur l'anthrone (11).

Photooxyde du méthyl-9-anthracène : $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$.

On expose à la lumière solaire 1,5 g. de méthyl-9-anthracène dissous dans 500 cm^3 de sulfure de carbone. Après 1 h. 1/4, on concentre à petit volume et l'on obtient, par essorage, 0,25 g. de cristaux que l'on purifie par recristallisation dans l'éther ; le photooxyde de méthyl-9-anthracène ainsi obtenu se présente sous forme de losanges tronqués incolores se décomposant avec explosion vers 80°.

Théorie pour $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$: C 80,3 ; H 5,3. — Trouvé : C 80,45 ; H 5,73.

Par décomposition thermique sous vide, on n'obtient aucun dégagement gazeux.

Photo-polymère du méthyl-9-anthracène : $(\text{C}_{15}\text{H}_{12})^n$.

On expose au rayonnement ultra-violet d'une lampe à vapeur de mercure une solution de 0,2 g. de méthyl-9-anthracène dans 2 cm^3 d'éther. Il ne tarde pas à précipiter des cristaux incolores prismatiques de point de fusion élevé (au-dessus de 250° au bloc Maquenne).

Théorie pour $(\text{C}_{15}\text{H}_{12})^n$: C 93,8 ; H 6,2. — Trouvé : C 93,13 ; H 6,58.

Par l'action de la chaleur ce polymère donne naissance au méthyl-9-anthracène.

Ethyl-9-anthracène.

Cet hydrocarbure a été obtenu par l'action du bromure d'éthyl-magnésium sur l'anthrone (12); il se présente sous forme de feuillets incolores triboluminescents.

Photooxyde de l'éthyl-9-anthracène : $C_{16}H_{14}O_2$.

On expose à la lumière solaire 1 g. d'éthyl-9-anthracène dissous dans 1000 cm³ de sulfure de carbone. Après 1 h. 1/2 on concentre à petit volume : les cristaux obtenus par essorage peuvent être purifiés par cristallisation soit dans l'éther, soit dans le benzène. Le photooxyde de l'éthyl-9-anthracène n'a pas de point de fusion bien défini par suite de décomposition.

Théorie pour $C_{16}H_{14}O_2$: C 80,7; H 5,9. — Trouvé : C 79,93, 79,61 et 80,10; H 6,11, 5,61, 5,96.

Par décomposition thermique sous vide, on n'obtient aucun dégagement gazeux.

Photo-polymère de l'éthyl-9-anthracène ($C_{16}H_{14}$)ⁿ.

On expose au rayonnement de l'arc à vapeur de mercure une solution de 0,1 g. d'éthyl-9-anthracène dans 3 cm³ d'éther. Il ne tarde pas à apparaître des cristaux massifs incolores de point de fusion voisin de 275° (bloc Maquenne).

Théorie pour $(C_{16}H_{14})^n$: C 93,2; H 6,8. — Trouvé : C 93,08 et 93,06; H 7,17 et 7,10.

Par l'action de la chaleur, ce polymère redonne l'éthyl-9-anthracène primitif.

Di-méthyl-9.10-anthracène.

Cet hydrocarbure a été préparé par l'action de l'iodure de méthyl-magnésien sur la méthyl-9-anthrone (13).

Photooxyde du diméthyl-9.10-anthracène $C_{16}H_{14}O_2$.

On expose à la lumière solaire 0,8 g. de diméthyl-9.10-anthracène dans 500 cm³ de sulfure de carbone. Après 1 h. 1/2 on concentre à petit volume et l'on obtient par essorage 0,6 g. de cristaux incolores que l'on purifie par cristallisation dans le sulfure de carbone ou dans l'éther. Le photooxyde du diméthyl-9.10-anthracène n'a pas de point de fusion bien défini par suite de décomposition.

Théorie pour $C_{16}H_{14}O_2$: C 80,7; H 5,9. — Trouvé : C 80,32 et 80,54; H 5,91 et 6,10.

Par décomposition thermique sous vide on n'obtient aucun dégagement gazeux.

Méthyl-9-éthyl-10-anthracène : $C_{17}H_{16}$.

Cet hydrocarbure a été obtenu par l'action du bromure d'éthylmagnésium sur la méthyl-9-anthrone.

On fait tomber sur 2,7 g. de méthyl-9-anthrone dissous dans 40 cm³ d'éther anhydre, le bromure d'éthylmagnésium (magnésium 1,5 g., bromure d'éthyl 7 g., éther 40 cm³). Quand tout le magnésien a été ajouté, on distille environ 40 cm³ d'éther, puis l'on chauffe au reflux pendant 2 heures. Après hydrolyse, la solution étherée est évaporée à sec, puis le résidu est recristallisé dans l'acide acétique.

La méthyl-9-éthyl-10-anthracène se présente sous forme d'aiguilles légèrement jaunes fondant à 143-144° (bloc Maquenne).

Théorie pour $C_{17}H_{16}$: C 92,7 ; H 7,3 — Trouvé : C 92,50 ; H 7,82.

Photooxyde du méthyl-9-éthyl-10-anthracène $C_{17}H_{16}O_2$.

On expose à la lumière solaire 1,2 g. de méthyl-9-éthyl-10-anthracène dissous dans 500 cm³ de sulfure de carbone. Après 1 h. 1/2 on concentre à petit volume et l'on obtient par essorage 0,8 g. de cristaux blancs que l'on peut recristalliser dans le sulfure de carbone ou dans l'éther. Le photooxyde de méthyl-9-éthyl-10-anthracène n'a pas de point de fusion net par suite de décomposition.

Théorie pour $C_{17}H_{16}O_2$: C 81,00 ; H 6,8. — Trouvé : C 80,55 ; H 6,97.

Par décomposition thermique sous vide on n'obtient aucun dégagement gazeux.

Spectres d'absorption.

Tous les spectres d'absorption ont été obtenus avec l'appareil construit par Jobin et Yvon (15). Les hydrocarbures étaient examinés en solution chloroformique à une concentration de 0,1 g. par litre.

(Collège de France, Laboratoire de Chimie organique.)

BIBLIOGRAPHIE.

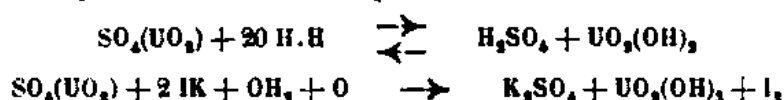
- (1) Ch. DUFRAISSE. Institut International de Chimie Solvay. 5^e Conseil de Chimie p. 212 et suivantes (Gauthier-Villard, 1935).
- (2) A. WILLEMART, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, 4, 357 et 510.
- (3) A. WILLEMART, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, 4, 1447.
- (4) A. WILLEMART, *C. R.*, 1937, 205, 866.
- (5) Ch. DUFRAISSE et M. GÉRARD, *C. R.*, 1935, 201, 428.
- (6) A. WILLEMART, *C. R.*, 1937, 205.
- (7) Ch. DUFRAISSE, L. VELLUZ et M^{me} L. VELLUZ, *Bull. Soc. Chim.* à l'impression.
- (8) STAUDINGER, *Ber.*, 1925, 53, 1075.
- (9) Ch. DUFRAISSE, L. VELLUZ et M^{me} L. VELLUZ, *C. R.*, 1937, 203, 327.

- (10) P. L. JULIAN et A. MAONANI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, 56, 2174.
 — P. L. JULIAN et W. COLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 57, 1607
 (11) F. KROLLPFEIFFER et F. BRANSCHIED, *Ber.*, 1923, 51, 1617. — A. SIEGLITZ et R. MARX, *Ber.*, 1923, 51, 1619.
 (12) F. KROLLPFEIFFER et F. BRANSCHIED, *Ber.*, t. 56, p. 1617.
 (13) BARRY-BARNETT et MATTHEWS, *Ber.*, 1926, 59, 1429.
 (14) L. VELLUZ et M^{me} L. VELLUZ, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1938, 2, 192.
 (15) A. JOBIN et G. YVON, *Revue d'Optique théorique et instrumentale*, 1936, 15, 19. — Voir aussi : Ch. DUFRAISSE et J. HOUPILLART, *Revue d'Optique théorique et instrumentale*, 1937, 16, 321.

N° 66. — Photolyse du système : sulfate d'uranyle-iodure de potassium-eau ; par E. MONTIGNIE.

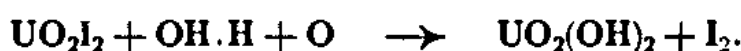
(23.12.1937.)

La photolyse est conditionnée par les réactions :



L'addition de chlorures alcalins peut, suivant les cas, accélérer ou retarder la photolyse.

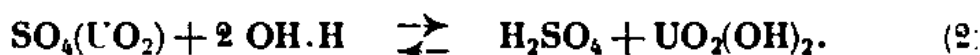
Hatt (1) a montré que lorsqu'on expose au soleil une solution aqueuse contenant du sulfate d'uranyle et de l'iodure de potassium on observait la formation d'assez grandes quantités d'iode ; l'iodure d'uranyle formé au cours de la réaction en présence de l'eau et de l'oxygène de l'air donne facilement de l'iode suivant l'équation :



de sorte que la réaction globale peut se formuler :



il y a lieu aussi de considérer l'hydrolyse du sulfate d'uranyle :



De plus, à mesure que la photolyse se poursuit le rendement en iode diminue, l'iode agissant comme accepteur.

Nous avons opéré avec des ampoules contenant des masses équivalentes de $\text{SO}_4(\text{UO}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ soit 2,10 g. et de IK soit 1,66 g. pour 25 cm³ d'eau.

1. A l'obscurité.

La réaction a lieu, le système évolue par suite de l'hydrolyse du sulfate d'uranyle suivant l'équation (2) ; H_2SO_4 décompose progressivement IK en libérant de l'iode.

(1) HATT, *Z. Phys. Chem.*, 1918, 92, 513.

Après 15 jours	$S_2O_3Na_2N/10$:	1 cc.	I O/O libéré	1,62
1 mois	—	1,8	—	2,02
1 mois 1/2	—	2,3	—	3,87
2 mois	—	2,9	—	4,71
2 mois 1/2	—	2,9	—	4,71

La courbe I indique la marche de la réaction.

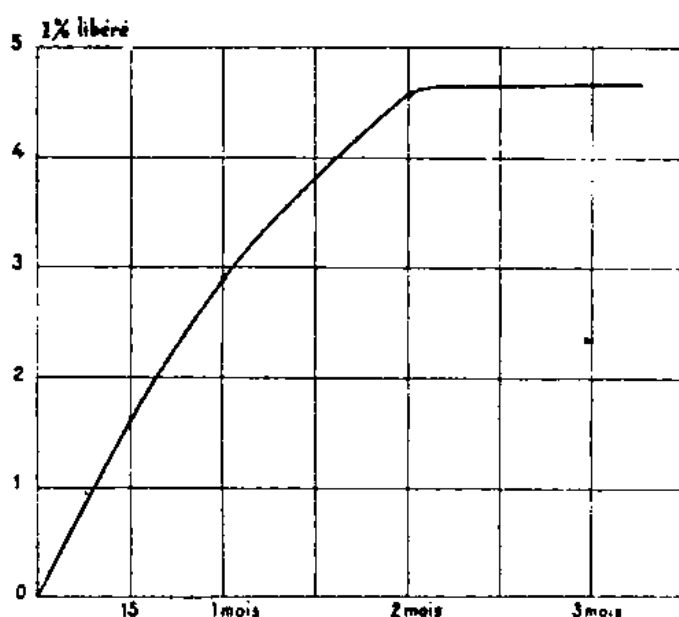


Fig. 1— Evolution du système à l'obscurité

2. A la lumière.

A la lumière solaire directe, la réaction est rapide : 4 jours d'insolation donnent $S_2O_3Na_2N/10$: 2,5 cm³, soit 4,06 O/O d'iode libéré (en ampoule scellée).

En opérant en vase ouvert au bout d'un jour seulement nous obtenons 4,3 cm³, soit 6,99 O/O d'iode libéré :

L'oxygène de l'air a donc une action manifeste sur la réaction.

Pour établir nos courbes, nous avons préféré opérer la photolyse avec une lampe de 200 bougies Philipps 65 k. Pour les ampoules scellées, nous avons obtenu les résultats suivants :

Insolation de 3 heures	$S_2O_3Na_2N/10$:	0 cc. 4	I O/O libéré :	0,30
9 heures	—	0 cc. 6	—	1,05
1 jour	—	1 cc. 4	—	2,27
4 jours	—	1 cc. 9	—	3,08

en ajoutant une petite quantité de chlorure de sodium (0,10 g.), nous obtenons :

Insolation de 3 heures	$S_2O_3Na_2N/10$:	0 cc. 6	I O/O libéré :	0,45
9 heures	—	0 cc. 8	—	1,35
1 jour	—	1 cc. 6	—	2,60
4 jours	—	2 cc. 5	—	4,06

avec un excès de chlorure soit 1 g. de ClNa, on a :

Insolation de 3 heures	$S_2O_3Na_2N/10$:	0 cc. 4	I O/O libéré :	0,30
9 heures	—	0 cc. 5	—	0,81
1 jour	—	1 cc. 3	—	2,11
4 jours	—	1 cc. 4	—	2,27

Nous obtenons ainsi les courbes de la figure II montrant l'influence du chlorure de sodium sur la marche de la réaction.

Pour les faibles teneurs en chlorure, l'iodure d'uranyle agit sur ClNa pour mettre ClH en liberté qui vient agir sur l'iodure : pour les fortes proportions de chlorure il semble se former un sel double d'uranyle et d'alcali, ce qui fait diminuer le rendement en iode de la réaction.

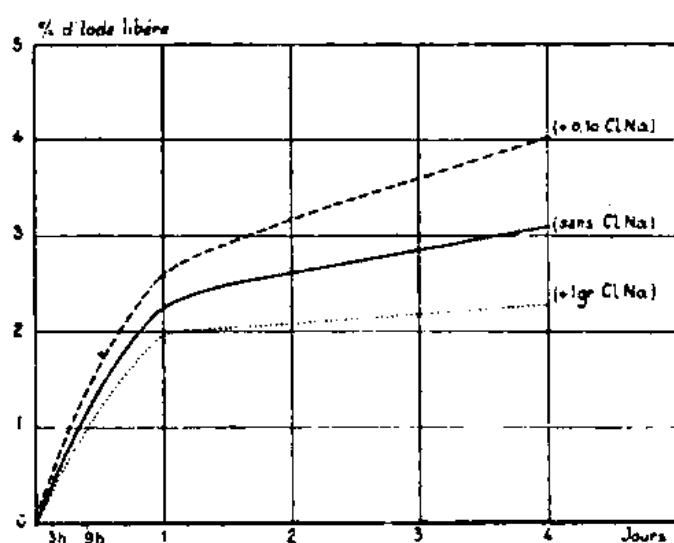


Fig. 2 - Photolyse en ampoules scellées

En vase ouvert, les réactions ne se produisent plus de la même façon. Il y a décomposition plus rapide du système, mais après un certain temps d'insolation la volatilisation de l'iode devient rapide et le rendement baisse notablement. Il se forme en même temps un peu d'acide iodhydrique.

Insolation de 9 heures	$\text{S}_2\text{O}_8\text{Na}_2\text{N}/10$: 1 cc. 2	I O/O libéré : 1,95
1 jour	1 cc. 6	2,60
4 jours	0 cc. 9	1,46

Avec 0,10 g. de ClNa on a :

Insolation de 9 heures	$\text{S}_2\text{O}_8\text{Na}_2\text{N}/10$: 0 cc. 8	I O/O libéré : 1,35
1 jour	0 cc. 9	1,60
4 jours	1 cc. 1	1,78

Avec 1 g. ClNa , on a :

Insolation de 9 heures	$\text{S}_2\text{O}_8\text{Na}_2\text{N}/10$: 0 cc. 5	I O/O libéré : 0,81
1 jour	0 cc. 6	1,03
4 jours	0 cc. 8	1,35

Avec l'azotate d'uranyle comme avec le sulfate, la réaction de photolyse n'est pas réversible.

Si on ajoute de la solution qui a été insolée à une solution conservée dans l'obscurité, il y a mise en liberté progressive d'iode dans les deux cas.

(Laboratoire de l'auteur, 112, rue de Dunkerque, Tourcoing.)

N° 67. — Action du magnésium sur le trioxyde de chrome ;
par E. MONTIGNIE,

(5.1.1938.)

Outre la réaction : $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Mg} \rightarrow 3\text{MO} + 2\text{Cr}$, il se forme des composés Cr-Mg si on opère avec un excès de magnésium. Pour les teneurs élevées en Mg on note la présence du nitrure N_2Mg_3 . Il n'est pas possible d'isoler à l'état pur les composés binaires Cr-Mg, on ne peut que prévoir leur existence.

•

L'action du magnésium sur le trioxyde de chrome a été étudiée par Parkinson (1) et Gattermann (2) qui déclarent que la réaction produit du chrome et qu'elle s'accompagne d'incandescence. D'après le 1^{er} auteur, Mg en excès s'unit au chrome pour donner des alliages ; dans des recherches préliminaires, nous avons constaté la présence de ces composés binaires Cr-Mg en agissant avec un excès de Mg.

La réaction incandescente terminée, le produit était pulvérisé et traité par un acide dilué à l'ébullition (ClH), on obtenait un résidu insoluble de chrome et une solution verte contenant les ions Mg et Cr. Nous avons ainsi obtenu les résultats suivants :

Action de 3 atomes de Mg	Cr 0/0 libre	68,42
4		45,01
5		34,94
6		47,33
7		30
8		24,8
9		17,3
10		19
11		20,3
13		13,1
15		9,3

Ces données nous permettent de tracer la courbe ci-dessus en partant en abscisses Cr 0/0 libre obtenu et en ordonnées les masses croissantes de Mg en at. pour une masse constante de Cr_2O_3 . La courbe présente les points singuliers suivants qui doivent virtuellement correspondre à des composés définis :



Nous n'avons pu trouver des méthodes pratiques pour isoler ces composés à l'état pur ; on peut les séparer de la magnésie par traitement au chlorure d'ammonium.

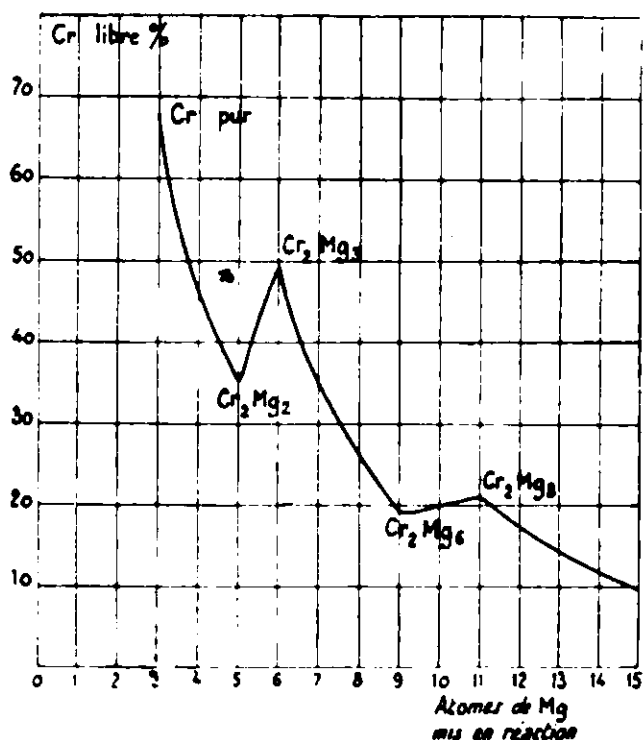
De plus, si la teneur du mélange réactionnel en Mg est assez importante, un nouveau composé vient s'ajouter : c'est le nitrure de magnésium N_2Mg_3 , les produits sentent l'ammoniacque par suite de la légère décomposition du nitrure à l'air libre. Nous l'éliminons par une nouvelle calcination à l'air libre, on obtient de la magnésie.

Notons aussi qu'il peut se former à haute température du chromite de magnésium par action de Cr_2O_3 sur MgO .

(1) PARKINSON, *J. Chem. Soc.*, 1867, 20, 125, 309.

(2) GATTERMANN, *Ber.*, 1889, 22, 197.

Tout ceci dénote la complexité de la réaction du magnésium sur l'oxyde de chrome.



Ces composés binaires ne sont pas attaqués par l'eau bouillante ou la solution de potasse. Les acides dilués les décomposent en chlorures de chrome, de magnésium avec dégagement d'hydrogène.

Le bioxyde de plomb en solution alcaline donne à l'ébullition une solution jaune de chromate.

Ils réduisent à chaud le permanganate sulfurique et plus faiblement le bichromate de potassium sulfurique.

(Laboratoire de l'auteur, 112, rue de Dunkerque, Tourcoing.)

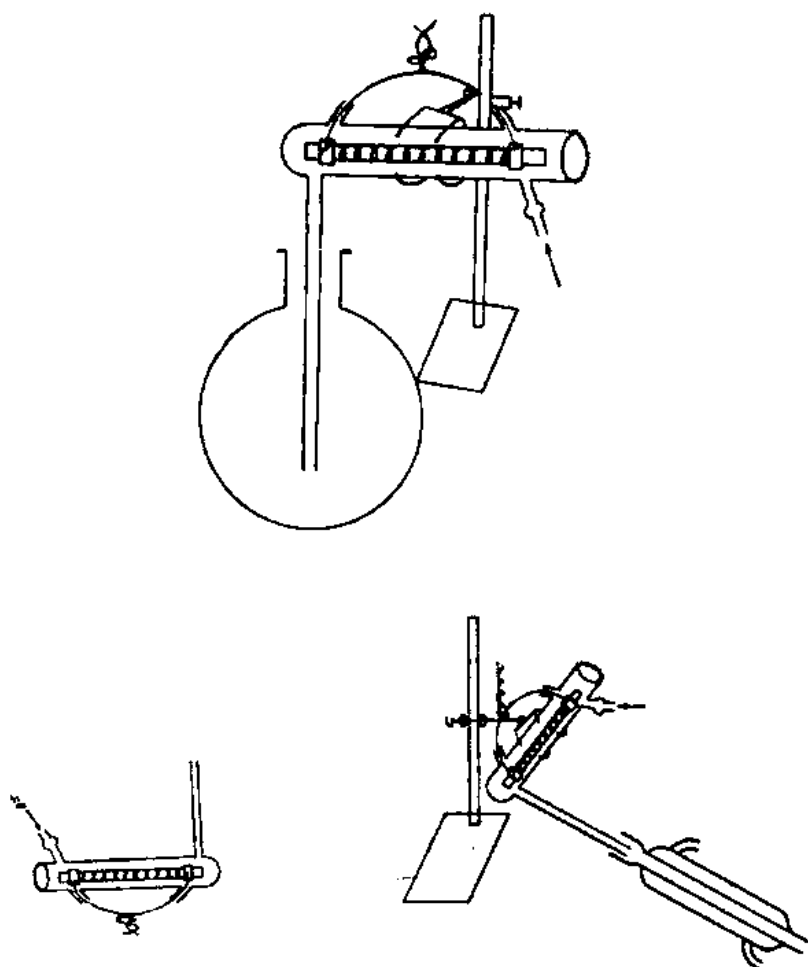
N° 68. — Réchauffeur d'air électrique ; par M. CERF DE MAUNY.

(10.11.1937.)

Pour sécher les ballons et tous les appareils de laboratoire, il faut avoir à sa disposition un générateur d'air chaud. Habituellement on utilise un serpentin de cuivre placé dans la flamme d'un bec Bunsen, et traversé par un courant d'air comprimé. Ce système a plusieurs inconvénients, entre autres : le danger d'inflammation d'un mélange détonant (air + solvant organique), la chute de particules d'oxyde de cuivre qui se détachent du tube et tombent dans les appareils et sur la table. Pour y remédier, nous avons construit un réchauffeur d'air électrique en Pyrex qui nous donne toute satisfaction.

La résistance dissipe 450 watts environ ; elle est du type bobiné

sur baguette qu'on utilise dans certains radiateurs électriques. Les fils électriques sont noyés à l'orifice du tube dans une pâte formée par malaxage d'amiante en poudre avec une solution commerciale de silicate de sodium. Une extrémité du gros tube contenant la résistance est obturé par une boule soufflée en Pyrex scellée avec ce même mélange. Le changement de résistance est ainsi extrêmement facile.



L'appareil est monté sur support universel et peut sécher ainsi tous récipients avec la plus grande facilité. Nos figures montrent deux exemples d'utilisation.

Le courant d'air entraîne toute la chaleur dissipée par la résistance qui pratiquement ne rougit pas. Il n'y a aucun risque d'inflammation; la propreté est absolue.

(Laboratoire. Faculté des Sciences de Paris.)

N° 69. — Une burette à mise au zéro automatique; par P. REISS.

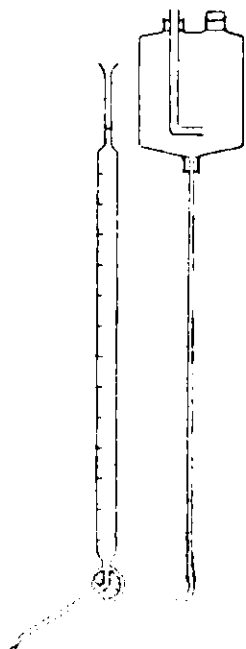
(7.11.1937.)

On décrit une burette automatique basée sur l'emploi d'un flacon de Mariotte comme réservoir et d'un robinet perforé en V qui met la burette en communication soit avec le flacon de Mariotte, soit avec un tube d'écoulement.

Dans certains modèles de burette à installation automatique du zéro on fait monter le liquide au delà du zéro et un siphon (modèles d'Allihn et de Goeckel) ou un déversoir (Duffert, Dupré) évacue l'excès. Dans d'autres modèles (Krawcsynski, Knoefler) on prévoit au moins deux robinets, l'un assurant l'utilisation de la burette pour la titration, l'autre le remplissage à partir d'un réservoir qui peut être un flacon de Mariotte.

Nous utilisons une burette (voir la figure) dont la mise au zéro, automatique, n'exige que la manipulation d'un seul robinet qui sert également au titrage. Ce robinet, placé en bas de la burette, comporte trois orifices répartis régulièrement à 120° l'un de l'autre; le boisseau a une seule perforation en V réunissant deux points de sa périphérie qui sont situés à 120° également l'un de l'autre. Ce dispositif permet de mettre la burette en communication soit avec un tube de déversement, soit avec un flacon de Mariotte servant de réservoir pour le liquide. Pour la commodité de la manipulation la clé du robinet porte deux branches orientées comme la perforation du boisseau (1).

Pour le bon fonctionnement de la burette il y a lieu de surveiller les détails suivants : le robinet doit être assez gros pour qu'on n'ait pas de fuite quand on le place dans une position intermédiaire en vue de couper toute communication. Pour obtenir une installation correcte du zéro il y a avantage à utiliser, pour l'arrivée de l'air dans le flacon de Mariotte, un tube large (diamètre intérieur 6 mm.) et dont l'extrémité inférieure est recourbée horizon-



talement (2) et à placer le zéro de la burette dans une partie rétrécie en un tube fin (diamètre intérieur 2 à 3 mm.); ainsi les

(1) Constructeur : Volck, Strasbourg.

(2) Les conditions de l'arrivée de l'air dans un flacon de Mariotte ont été étudiées par G. Achard (*Arch. Phys. Biol.*, 1924, 111, 239-274). En recourbant horizontalement le tube d'arrivée de l'air on supprime une partie des inconvénients signalés.

minimes fluctuations de niveau où s'installe le liquide seront négligeables pour la précision du dosage. Pour garantir la fixité du zéro le flacon de Mariotte est porté par le même support que la burette. Il ne paraît d'ailleurs pas impossible de supprimer les joints en caoutchouc en construisant la burette et son réservoir en une seule pièce; cette façon de faire est surtout indiquée pour les microburettes.

Le maniement de la burette est simple. Le réglage du zéro se fait une fois pour toutes en montant ou abaissant le tube d'arrivée d'air du flacon de Mariotte disposé à une hauteur convenable. Ce flacon étant rempli partiellement de liquide et soigneusement bouché, on peut, suivant la position du robinet, soit remplir la burette, soit utiliser son contenu dans une manipulation de titrage, soit vider directement le flacon de Mariotte par le tube d'écoulement de la burette. A la fin d'un titrage on arrête l'écoulement en mettant le robinet en position intermédiaire, et après lecture de la burette, un seul mouvement du robinet permet de préparer celle-ci pour le titrage suivant en la mettant en communication avec le réservoir.

(Institut de Physique biologique,
Faculté de Médecine, Strasbourg.)

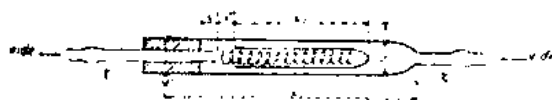
N° 70. — Note de laboratoire, — Soupape de sûreté contre les retours d'eau des trompes; par Albert FOURNIER.

(15.11.1937.)

Elle se compose d'un tube en verre T de 10 centimètres de longueur sur 1 centimètre de diamètre intérieur.

Une extrémité de ce tube est effilée en entonnoir suivi d'un tube à olive auquel on peut adapter le tuyau de communication avec le vase où l'on désire faire le vide. L'autre extrémité est munie d'un bouchon de caoutchouc ou de liège paraffiné. Ce bouchon est traversé par un tube de longueur variable t mais d'un diamètre de 4 ou 5 mm.

Soupape de sûreté, contre les retours d'eau des trompes à vide.
par Albert FOURNIER.



Capuchon caoutchouc :

Diamètre intérieur.....	5 m/m.	Hélice : diamètre.....	5 m/m.
Diamètre extérieur.....	7 m/m.	Tube t : diamètre extérieur..	4 m/m.

A l'intérieur du tube T se meut un capuchon cylindrique de caoutchouc renfermant lui-même une hélice en cuivre ou en aluminium (1), aux spires serrées les unes contre les autres, et d'un

(1) Qu'il est facile de construire en entourant du fil métallique un tube ou une tige de verre de diamètre approprié.

diamètre un peu inférieur à celui du tube de caoutchouc et susceptible de heurter le tube *t* dans le mouvement positif de ν à ν' .

Le système caoutchouc-hélice constitue la soupape proprement dite. Un retour d'eau de la trompe ne peut pénétrer dans le tube *t*, le capuchon venant étroitement s'appliquer sur la partie conique du tube T.

Par contre, les gaz d'aspiration passent sans difficulté entre les parois de verre et le caoutchouc, pour s'échapper par le tube *t'*.

Les avantages de cette soupape sont les suivants :

1° Aspiration aussi rapide quand la soupape est intercalée entre la trompe et le gaz ou le liquide à aspirer, ou qu'elle est supprimée ;

2° Sa position dans l'espace est à peu près indifférente. Toutefois, les positions horizontale et verticale, le tube *t* regardant en haut, sont préférables ;

3° Facilité d'exécution et par conséquent multiplication avec des matériaux d'un prix très minime.

BIBLIOGRAPHIE

Précis de Chimie organique, par Victor GRIGNARD, membre de l'Institut. Masson et C^{ie} éditeurs, Paris 1937.

Le *Précis de Chimie organique* de Victor Grignard a été rédigé par son fils Roger Grignard et son ancien assistant Jean Colonge, d'après les notes dont se servait Victor Grignard pour faire son cours à l'Institut de Chimie de Lyon. C'est un livre de 750 pages où la Chimie organique est présentée dans son ensemble, et qui donne une idée exacte de cette science dans son état actuel. Un Maître tel que Victor Grignard se devait de faire un enseignement remarquable. A cet égard les lecteurs du *Précis* pourront apprécier la belle ordonnance de cet enseignement où chaque sujet a le relief qui lui convient, et où les tendances de la science qui se fait sont nettement indiquées.

La rédaction a été très soignée et ne s'est jamais écartée du contenu strict des notes du Maître. Les rédacteurs m'ont demandé d'écrire une préface dans laquelle je me suis borné à rappeler la vie scientifique du grand chimiste et où j'ai rappelé le désintéressement et la hauteur du caractère de Victor Grignard.

Le *Précis de Chimie* rendra aux étudiants et même aux chimistes prévenus des services inestimables. C'est un livre qui vient à son heure et qui facilitera grandement la lecture du *Traité de Chimie* de Victor Grignard dont la publication sera poursuivie.

La librairie Masson a apporté à l'édition du *Précis* les soins dont elle est coutumière. Nul doute que le *Précis* recevra du public l'accueil que mérite un livre parfaitement conçu, bien rédigé et bien édité.

G. URBAIN.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SEANCES

SÉANCE DU 25 FÉVRIER 1938.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés membres : MM. KOHN, GUGGENHEIM et le LABORATOIRE DE PHYSIQUE DU LYCÉE CARNOT.

Sont présentés pour être nommés Membres :

M. WEISSBERG (I.), Directeur de la Société pour l'industrie chimique « Spic », Str. Ziduri intre vii VII, 11 à 17, Bucarest (Roumanie); présenté par MM. SAUETAY et PALFRAY.

M. DENHIEU (Gaston), pharmacien, chef du service des analyses à l'hôpital, rue Gamhetta, Philippeville (Algérie); présenté par MM. DELARY et CHARONNAT.

M. VARAGNAT, ingénieur-chimiste aux Usines Rhône-Poulenc, 22, rue Franklin, Lyon (Rhône); présenté par MM. POULENC et GRILLET.

M. LEGOUX (Claude), 47, rue de Lyon, Paris (12°); présenté par MM. DAMIENS et DOMANGE.

M. BLANCHARD, ingénieur à la Compagnie de Saint-Gobain, 1, place des Saussaies, Paris; présenté par MM. LAVASTE et DELAËY.

M. CLÉMENT, professeur au Lycée Saint-Joseph à Istamboul-Kadiköy (Turquie); présenté par MM. DELÉPINE et SAVART.

Deux plis cachetés ont été déposés par M. LIEERMANN (21 février, n° 749) et par M. Henri WAUL (25 février, n° 750).

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Théorie, Mesure et Applications du p_H , par M. Holger JONGENSEN, traduit par M. J. GUÉNON, préface M. le Professeur SØRENSEN, Dunod, Paris, 1938.

Recherches dans la série des naphthols, par M. A. LEMAN, Thèse de doctorat ès sciences, Lille, 1938.

M. Bonocco, en son nom et celui de M. HACKSPILL, communique sur les *Préparations et pressions de dissociation des hydrures et deutériures alcalins*.

Les hydrures et deutériures alcalins s'obtiennent par action respective de l'hydrogène et du deutérium sur les métaux alcalins : Na, K, Rb, Cs.

Les métaux purs n'ayant pas subi le contact de l'air sont portés, respectivement, à des températures variant de 320° à 360° suivant

les métaux. Les corps s'obtiennent cristallisés sur des parois refroidies.

Les pressions de dissociation des hydrures et dentériures de sodium et de potassium ont été étudiées par la méthode différentielle dans des domaines de températures allant de la température ordinaire à 350°.

Ont pris la parole MM. DUBRISAY, JOLIBOIS, AMIEL, HACKSPILL.

M. DUVEEN, en son nom et celui de M. J. KENYON, expose l'*Influence de la non-saturation sur le pouvoir rotatoire. Cas du propényl-allyl-carbinol.*

Indication des problèmes rencontrés dans l'étude des composés non saturés optiquement actifs. Etude plus particulière du propényl-allyl-carbinol: pouvoir rotatoire et dispersion optique en fonction de la température et de la nature des solvants. Emploi des corps non saturés optiquement actifs dans l'étude de l'anionotropie.

MM. PRÉVOST, DELÉPINE et BARROT sont intervenus dans la discussion.

M. WALLET, en son nom et celui de M. BASSIÈRE, fait une communication sur *les hydrates de sulfate de zinc.*

En effectuant la déshydratation de l'heptahydrate de sulfate de zinc en température linéairement croissante, les auteurs ont toujours obtenu le monohydrate et dans certaines conditions seulement, l'hexahydrate, tous deux connus depuis longtemps.

La transformation mathématique indiquée par P. VALLET (Thèse, Paris, 1936) appliquée aux courbes représentant les variations de la masse d'un échantillon d'heptahydrate au cours de sa transformation en monohydrate par chauffage progressif, révèle en outre l'existence d'un tétrahydrate qui a pu être isolé.

Ces résultats ont été confirmés par l'analyse aux rayons X du sulfate anhydre et de ses quatre hydrates pulvérulents.

M. DELÉPINE a pris ensuite la parole.

SÉANCE DU 11 MARS 1938.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Sont nommés membres de la Société :

MM. WEISSBERG, DERRIEU, VARAGNAT, LEGOUX, BLANCHARD et CLÉMENT.

Sont présentés pour être nommés membres :

M. CONTET (Maurice), Professeur d'Ecole primaire supérieure,

23, rue du Jura, à Champagnole (Jura), présenté par MM. DRLABY et CHARONNAT.

M. BOUTRY (Georges, Albert), Directeur du Laboratoire d'Essais du Conservatoire National des Arts et Métiers, 292, rue Saint-Martin, Paris (3^e), présenté par MM. DUBRISAY et JOLIBOIS.

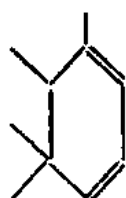
M. COMPAGNON (Patrice), Ingénieur chimiste i. C. R., 1à bis, rue du Pot-de-Fer, Paris (5^e), présenté par MM. DELÉPINE et DUFRAISSE.

La Société a reçu l'ouvrage suivant :

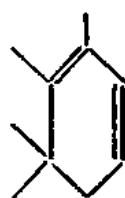
Les méthodes actuelles de la Chimie par M. P. JOLIBOIS, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines, 3^e édition entièrement refondue. Collection Armand Colin, Paris 1938.

M. DULOU, eu son nom et celui de M. G. DUPONT, communique
• sur les formules des pyronènes •.

Dans deux notes précédemment parues aux comptes-rendus (1) les auteurs ont montré que les pyronènes, abondamment fournis par la pyrolyse du pinène à 350° avaient le squelette des cyclogéraniolènes et étaient, par suite, des tétraméthyl-1, 2, 3, 3-cyclohexadiènes; mais il restait à préciser les positions des doubles liaisons conjuguées existant dans la molécule. L'action de l'ozone indique que les deux composés ne possèdent pas de doubles liaisons nucléaires; mais l'étude des produits complexes de l'ozonolyse ne permet pas de préciser davantage la constitution de ces corps. La solution leur a été fournie par l'étude des combinaisons diéniques, qui, par les deux voies qui suivent, les a conduits, à attribuer de façon indubitable, aux deux pyronènes les formules suivantes :



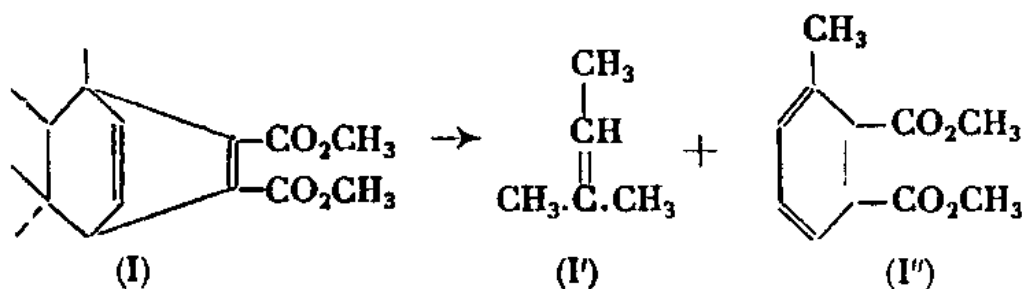
I pyronène a



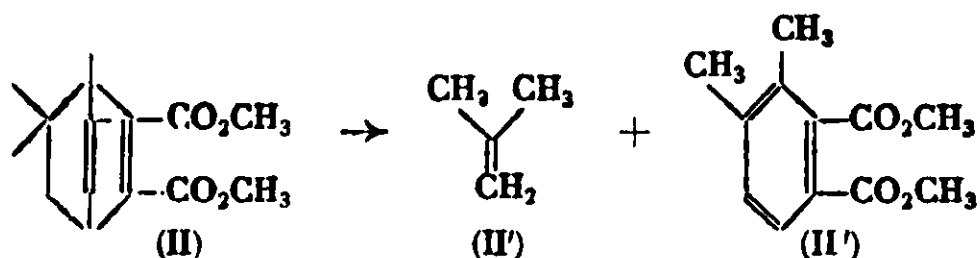
II pyronène

Combinaison diénique avec l'éther acétylène dicarbonique.

Avec les formules 1 et 2 on doit attendre la formation des esters I' et II' :



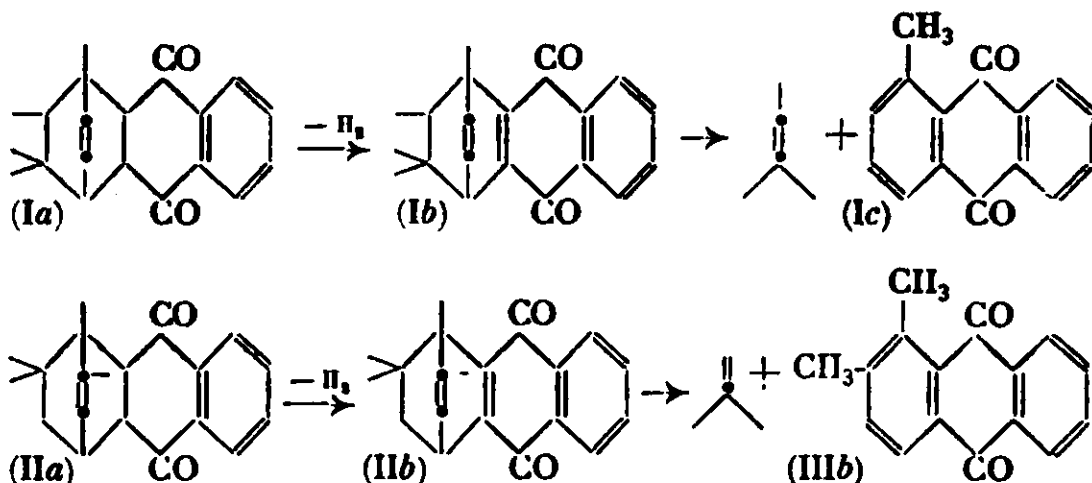
(1) C. R., 1935, 201, p. 219; 1936, 202, 1861.



Ces éthers, peu stables, doivent se décomposer pour donner, le premier du triméthyléthylène et un éther de l'acide 3 orthométhylphthalique (I''), le second du méthylpropylène et un éther de l'acide diméthyl-3.4-orthophthalique (II'). Les résultats attendus ont été obtenus respectivement avec les pyronènes α et β .

Combinaison diénique avec la naphtoquinone.

La naphtoquinone doit se combiner aux diènes I et II en donnant les dérivés Ia et Iia.



Les corps de ce type s'oxydent généralement par l'action de l'air sur une solution alcoolique potassée pour donner des quinones telles que Ib et IIb. Les auteurs ont bien obtenu les réactions attendues avec les pyronènes α et β .

MM. GAULT, DUFRAISSE, VAVON, PALFRAY, MARSCHALK et DELABY ont pris part à la discussion.

M. Cl. DUVAL fait un exposé « sur un micro Frary ».

Description d'un appareil de micro-électrolyse dans lequel l'électrolyte est mis en mouvement sous l'action d'un champ magnétique. — Conditions d'emploi. — Résultats d'analyse.

MM. JOLIBOIS, SANNIÉ et AMY demandent ensuite quelques renseignements.

M. G. CHAMPETIER, en son nom et celui de M. VIALLAND, expose « la réaction d'échange de la cellulose et de l'eau lourde et l'hydratation de la cellulose ».

Plusieurs hypothèses ont été émises sur le mécanisme de la fixation de l'eau par la cellulose.

Pour certains auteurs il s'agit d'un phénomène d'adsorption à la surface des micelles cellulosiques. Pour d'autres, dont l'un des auteurs, l'eau forme avec la cellulose de véritables composés d'addition du type des hydrates salins et correspondant à des rapports stœchiométriques. Un choix entre ces diverses manières d'envisager la question a pu être fait en étudiant la réaction d'échange de la cellulose et de l'eau lourde. Les auteurs ont constaté avec diverses celluloses ordinaires et la cellulose mercerisée que la cellulose échange trois atomes d'hydrogène pour des atomes de deutérium de l'eau lourde. Ce résultat est bien conforme à ce que l'on peut prévoir de l'existence des trois atomes d'hydrogène mobiles correspondant aux trois hydroxyles de la cellulose. Mais il justifie en outre que l'eau lourde pénètre dans toute la masse cellulographique et ne forme pas seulement une couche de faible épaisseur à la surface des micelles, dont l'existence dans les libres est d'ailleurs fortement contestée depuis des travaux récents.

M. WAUL est intervenu dans la discussion.

Société Chimique de France. — Section de Bordeaux.

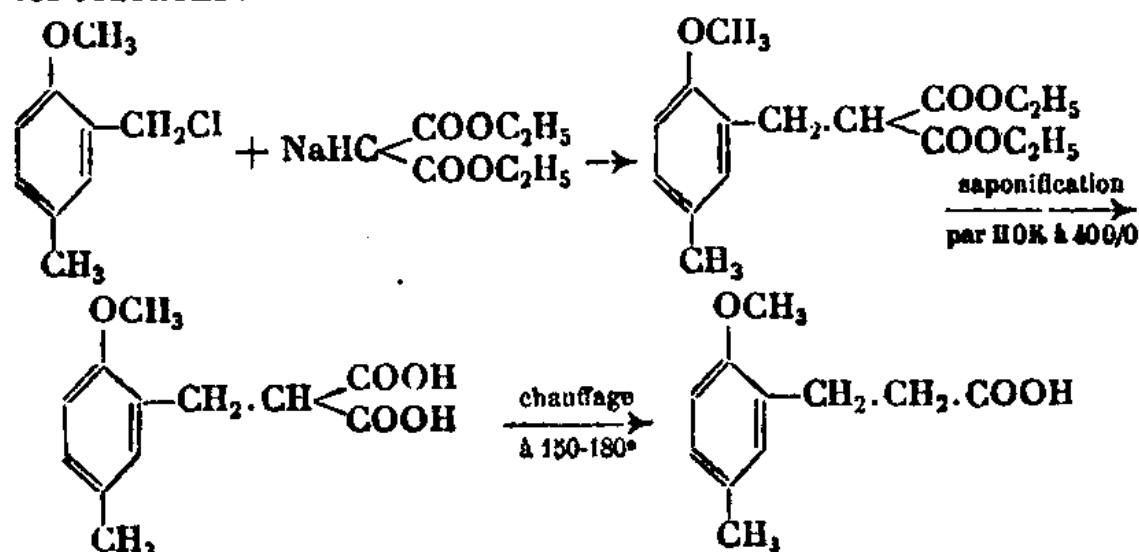
SÉANCE DU 15 JANVIER 1938.

Présidence de M. QUELET, Vice-Président.

Synthèse de l'acide méthoxy-2 méthyl-5 phényl propionique.

M. J. DUCASSE communique ce qui suit :

J'ai réalisé la synthèse de l'acide méthoxy-2 méthyl-5 phényl propionique à partir du méthoxy-2 méthyl-5 α -chlorotoluène par condensation de ce chlorure avec le malonate d'éthyle sodé, suivant les réactions :



J'ai ainsi isolé successivement :

1° Le méthoxy-2 méthyl-5 phényl malonate d'éthyle, liquide huileux, E_b : 165-168°, $n_D^{19} = 1,4950$, $d_4^{20} = 1,097$;

2° L'acide méthoxy-2 méthyl-5 phényl malorique, corps solide, cristallisé dans le benzène, F. 127-128°, rendement : 50 0/0. Le sel de potassium de cet acide est soluble dans l'alcool à chaud, d'où moyen de le purifier ;

3° L'acide méthoxy-2 méthyl-5 phényl propionique, corps solide cristallisé dans l'alcool en rhomboèdres de dimensions notables, F. 56°.

Indice de brome du glucose et des substances phénoliques. Application à l'étude de la maturation du raisin.

M^{lle} L. GATET et M. L. GENEVOIS communiquent ce qui suit :

Le glucose en solution concentrée (50 à 100 g./litre); en milieu acide (N/10 en SO_4H_2) fixe lentement le brome naissant provenant de l'action du bromate sur le bromure en grand excès : la réaction progresse à la température ordinaire pendant plusieurs jours ; elle est très lente à 0° ; elle est à peine sensible à 15° au bout d'un quart d'heure (moins d'un milliéquivalent de brome fixé par litre de solution à 10 0/0 de glucose). Le lévulose, le saccharose, les principaux acides organiques, les alcools saturés dilués, les aldéhydes très dilués ne fixent pas de brome dans ces conditions au bout de plusieurs jours. Les polyphénols, les anthocyanes, les tannins, fixent au contraire rapidement du brome dans ces conditions ; la réaction, en solution étendue (N/1000) du polyphénol, et relativement concentrée en brome (N/50) est sensiblement terminée au bout de 15 minutes. Il est donc possible de doser ces corps par bromuration dans un milieu sucré acide ; voici le nombre d'atomes de Br « consommés » par divers corps. (Ce brome est pour moitié à l'état de bromure organique, pour moitié à l'état de bromure minéral) : acide syringique 4, ombelliférone 6, méthylombelliférone 6, quercétol 10.

Inversement, la quantité de brome consommée par des moûts de raisins ou des vins, donne une idée de la teneur en substances phénoliques du milieu. On observe alors qu'au cours de la maturation dans les raisins blancs (Saint-Emilion, Colombard) la teneur en substances phénoliques est sensiblement la même du début de septembre à fin octobre (observations faites en 1936 et 1937). La matière colorante se constitue donc aux dépens de substances phénoliques incolores préexistantes. Par contre, il y a de grosses différences entre le jus d'écoulement du raisin et le jus obtenu par la presse hydraulique : les indices de brome passent du simple au triple. Les moûts de raisin blanc, les vins blancs ont des indices de brome de l'ordre de 5 à 20 milliéquivalents par litre ; les moûts de raisins rouges, les vins rouges ont des indices de brome allant de 50 à 70 milliéquivalents. Un vin blanc de Graves 1934 peu suillité a donné un indice de brome de 14 ; le même madérisé a donné 12.

Les substances réductrices au cours de la maturation du raisin.

M. L. GENEVOIS communique ce qui suit :

Le jus de raisin non complètement mûr est réducteur ; cette réduction est due pour une grande part à de l'acide ascorbique ; l'acide ascorbique total est inférieur à 100 mg. par litre ; l'acide ascorbique réduit à 70 mg. par litre, d'après les dosages au dichlorophénol en milieu formolé, avec ou sans réduction préalable par la cystéine. La dinitrophénylhydrazine permet de précipiter une osazone identique à l'osazone de l'acide déhydroascorbique précédemment décrite. Les teneurs en acide ascorbique réduit tendent vers 0 lorsque le raisin mûrit ; le chasselas du commerce achetable en octobre 1937 ne contenait généralement plus d'acide ascorbique réduit, mais encore de l'acide ascorbique oxydé, pour des quantités de l'ordre de 50 mg. par litre. L'acide ascorbique oxydé diminue à son tour, mais sans disparaître entièrement.

Le jus de raisin chasselas fraîchement préparé dans un mortier de porcelaine est d'une couleur très pâle, un peu verdâtre ; agité à l'air, il brunit en l'espace de quelques minutes. Si à ce jus brun on ajoute aussitôt de l'acide ascorbique réduit stabilisé ou non par un peu de CNK, on observe aussitôt une décoloration du jus. De la quantité d'acide ascorbique qui s'oxyde au cours de cette décoloration en présence de CNK, on peut déduire que le colorant consomme de 0,6 à 0,9 milliéquivalent d'hydrogène réducteur par litre.

Le jus de raisin contient donc au moins deux systèmes d'oxydo-réduction réversibles :

1° Un premier système formé d'acide ascorbique oxydé et réduit, dont la concentration totale est de l'ordre du milliéquivalent par litre ;

2° Un second système de r_H bien supérieur, puisqu'il ne réduit pas le dichlorophénol de r_H 21,3 ; et dont la concentration totale est du même ordre. Ce deuxième constituant est à l'état réduit tant qu'il subsiste de l'acide ascorbique réduit. Sitôt que l'acide ascorbique réduit a disparu, ce second système s'oxyde à son tour, le liquide devient brun et prend un goût de « cuit ».

Pour la bonne conservation du raisin, et la bonne teneur des moûts avant la fermentation, il importe qu'il subsiste de l'acide ascorbique réduit. Il importe donc de ramasser le raisin blanc ayant encore un certain pouvoir réducteur, d'éviter tout contact avec des métaux tels que Fe et Cu qui catalysent l'oxydation de l'acide ascorbique, et d'éviter autant que possible le contact de l'air.

Il existe des jus de raisin industriellement préparés, dépourvus de toute trace de Fe dosable, qui contiennent de l'acide ascorbique dosable : le dosage peut se faire ainsi : oxydation totale du moût par l en milieu bicarbonaté, addition d'un excès de cystéine, qui réduit l'acide déhydroascorbique en quelques minutes, puis blocage du pouvoir réducteur de la cystéine par le formol et titrage au dichlorophénol. On peut aussi titrer directement au dichloro-

phénol en milieu formolé, avec ou sans réduction préalable par la cystéine.

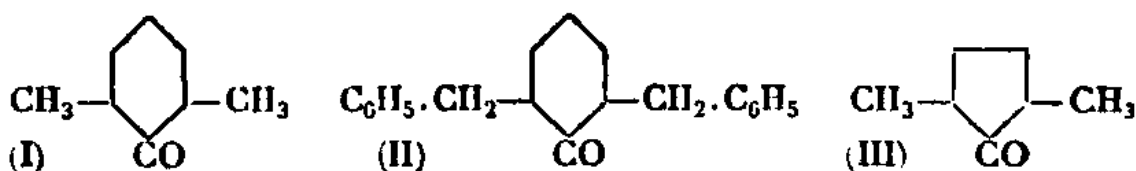
Société chimique de France. — Section de Nancy

SÉANCE DU 26 JANVIER 1938.

Présidence de M. COURTOT, Président.

Représentation des oximes des cyclanones.

Comme il a été annoncé précédemment (*Bull.*, 1934, 1, 1630) des recherches ont été engagées par M. CORNUBERT relativement à la représentation des oximes de cyclanones. En collaboration avec M. R. JOLY l'étude de l'hydrogénation des oximes F. 79° et F. 118° d' α,α' -diméthylcyclohexanone (I) a été entreprise. L'oxime F. 118°



soit par réduction alcaline au sodium et à l'alcool, soit par réduction acide par le platine en milieu acétique, a donné une amine liquide de carbonate F. 114-115°, de dérivé benzoylé F. 160° et de dérivé acétylé F. 133°; l'oxime F. 79°, par réduction alcaline a engendré une amine liquide de carbonate F. 93°, de dérivé benzoylé F. 195° et de dérivé acétylé F. 190° tandis que par réduction acide elle a fourni une amine liquide de carbonate F. 96°, de dérivé benzoylé F. 128° et de dérivé acétylé F. 118°. Ces deux oximes donnant des amines différentes, relèvent donc de cétones stéréoisomères et non pas de la même cétone comme nous l'avions admis précédemment (*C. R.*, 1928, 186, 585); ce résultat est en harmonie avec celui de Mills (*Chem. Soc.*, 1910, p. 1868) qui dispose la valence N-OH dans le plan du noyau et non perpendiculairement à ce plan. L'oxime F. 79° relèverait ainsi de la cétone *cis* contrairement à ce qu'a annoncé Skita (*Ber.*, 1923, 56, 2213). De plus l'hydrogénation catalytique de la vic-*m*-xylldine au platine donne soit l'une des trois amines précédentes soit des mélanges de deux de ces amines; on trouve aussi, dans certaines conditions, un liquide à odeur d'amine, non carbonatable, dont l'étude se poursuit.

MM. R. CORNUBERT et M. ANDRÉ ont hydrogéné l'oxime F. 183° de l' α,α' -dibenzylcyclohexanone F. 55° et l'oxime F. 114° de l'iso-

mère F. 122° (II). D'après la génération des alcools dérivant des α,α' -dihexahydrobenzylcyclohexanones, la cétone F. 122° doit être la cétone *cis* (Bull., 1937, 4, 217); s'il en est ainsi, avec la conception précédente des oximes, l'oxime F. 114° doit donner deux amines; effectivement la réduction alcaline de cette oxime (au sodium et à l'alcool amylique) engendre une amine d'acétate F. 163° et en milieu acide une amine d'acétate différent F. 170°; malheureusement si l'oxime F. 183°, par réduction alcaline a fourni une troisième amine d'acétate F. 144°, en milieu acide les liaisons doubles phényles se sont hydrogénées avant la liaison double oximique et la démonstration n'a pu être complète.

Avec l' α,α' -diméthylcyclopentanone III, MM. CONNUNENT et JOLY n'ont encore obtenu qu'une oxime liquide de carbanilidoxime F. 111-112°. L'hydrogénation de cette oxime tant en milieu acide qu'en milieu alcalin, a donné une amine de carbonate F. 112° et de dérivé acétylé F. 123°. Cette oxime relèverait donc de la cétone *trans*; or cette cétone III fournit une combinaison tétrahydropyronique avec un très bon rendement ce qui conduit à la considérer comme une cétone *cis*.

MM. CONNUNENT et JOLY ont profité de la préparation de quantités importantes d' α,α' -diméthylcyclohexanone I pour reprendre les expériences précédemment décrites de MM. Cornubert et Rohinet (Bull., 1931, 1, 1630); en introduisant de nouvelles précautions pour éviter toute transposition, ils ont retrouvé les résultats déjà indiqués: ils n'ont pas décelé d' α,α' -diméthylcyclohexanone combinable au bisulfite de sodium comparable à celle de Skita (*loc. cit.*); ils n'ont également pas trouvé de stéréoisomère de l' α -méthylcyclohexanone.

Mais les expériences que MM. CONNUNENT et MORELLE poursuivent actuellement ont permis de repréparer l' α,α' -dibenzylcyclohexanone F. 103°; des précisions seront données rapidement sur ce corps qui paraît bien être une troisième forme stéréoisomère à côté des stéréoisomères F. 55° et F. 122°.

Dibenzylidèncycloheptanones stéréoisomères.

MM. R. CONNUNENT et R. JOLY ont étendu à la dibenzylidènesubérone les recherches poursuivies précédemment sur les α,α' -dibenzylidèncyclopentanones et cyclohexanone (R. Cornubert C. R., 1930, 190, 440; R. Cornubert et M. De Demo (C. R., 1932, 194, 1587); Ils ont noté que la distillation de la dibenzylidènesubérone F. 108° décrite par plusieurs auteurs, donne une autre dibenzylidènesubérone F. 107° dont le mélange avec la première fond à 87°. L'hydrogénation de chaque dibenzylidèncycloheptanone fournit une α,α' -dibenzylcycloheptanone liquide conduisant à la même oxime F. 112° par la méthode à la soude; les autres méthodes d'oximation engendrent une oxime différente pour laquelle il n'a pas encore été trouvé de méthode de purification.

Equilibres entre les α,α' -dibenzylcyclopentanones.

MM. Cornubert et Strébel (*Bull.*, 1935, 2, 2082) ayant indiqué que les α,α' -dibenzylcyclopentanones F. 39° et F. 58° ne donnent pas naissance à un équilibre contrairement à ce qui a été observé avec les α,α' -dibenzylcyclohexanones et di-*p*-tolylcyclohexanones (*Bull.*, 1937, 4, 216), MM. CORNUBERT et JOLY ont repris la question et observé que l'éthylate de sodium, la sonde et l'acide chlorhydrique conduisent à un équilibre; il en est de même de la distillation. De plus ils ont noté que l'abandon prolongé de l'isomère F. 39° engendre le corps F. 58° à côté d'huiles riches en corps F. 39°.

M. CORNUBERT a attiré l'attention sur la similitude des propriétés des α,α' -dibenzylcyclohexanones et de celles des α -décálonones de Hüchel.

Complexes métalli-periodiques, par M. L. MALAPRADR.

L'hydroxyde de cuivre bivalent se dissout dans les solutions alcalines concentrées de periodate bipotassique; des solutions bien intense obtenues a été isolé un *cuproperiodate* très soluble, mais hydrolysable par dilution, de constitution :

$I : Cu : K = 2 : 1 : 6$, l'iode y étant heptavalent.

En essayant de préparer des manganiperiodates d'après les indications de Price (*Am. Chem. J.*, 1905, 30, 182), il a été obtenu des dérivés non du manganèse trivalent, mais du manganèse tétravalent :



Le nitrate d'argent en excès et à l'ébullition n'y déplace que le sodium, le chlorure de baryum agit de même; il s'agit donc vraisemblablement du sel de sodium d'un *acide manganèse (IV) periodique*. Tous les composés obtenus sont insolubles.

Les cations Pb^{2+} et Bi^{3+} donnent également avec le periodate bipotassique des complexes solubles, stables en milieu alcalin seulement dont l'étude est poursuivie.

Sur la passivité de l'aluminium, par M. J. AUBRY.

L'aluminium reste inattaqué dans les solutions de potasse concentrées (de N à 8 N), additionnées d'une forte quantité d'eau oxygénée à 100 volumes, mais l'attaque se produit quand le titre en potasse dépasse une certaine limite.

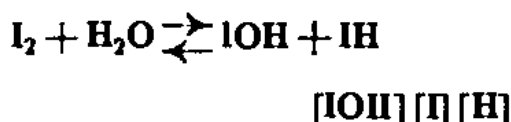
La passivité de l'aluminium dans ces conditions a été observée en mesurant les variations du potentiel d'une électrode de métal immergée dans des solutions alcalines additionnées préalablement de perhydrol, et dont on faisait croître le titre en potasse.

On constate que, quelle que soit la concentration initiale du

mélange en potasse, la passivité cesse (discontinuité de 700 mv), quand le rapport $\frac{\text{HOK}}{\text{H}_2\text{O}_2}$ est égal à 1 : ce rapport correspond, soit à l'existence en solution aqueuse du peroxyde K_2O_4 , soit à la formation d'un complexe d'addition $\text{H}_2\text{O}_2, \text{HOK}$. Dans chacune de ces hypothèses, la passivité apparaît comme due à la dissimulation de HOK dans un complexe. Même résultat pour la soude. Dans le même milieu, avec d'autres électrodes attaquables par les alcalis (Cu, Pt, Zn), on ne constate pas de discontinuité aussi nette du potentiel, mais une inflexion plus ou moins prononcée quand le rapport $\frac{\text{HOK}}{\text{H}_2\text{O}_2}$ est voisin de 1.

II. — *Sur la réaction de la limaille de fer, et du carbure de fer, sur l'iode et l'eau*, par A. TRAVERS et R. DIEBOLD.

Les auteurs montrent que la réaction du fer sur l'iode et l'eau est une des meilleures démonstrations de l'équilibre :

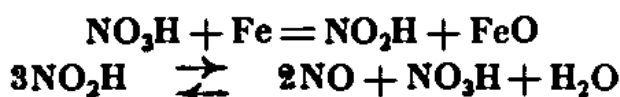


bien que la constante d'équilibre $K = \frac{[\text{IOH}][\text{I}][\text{H}]}{[\text{I}_2]}$, de l'ordre de 10^{-11} , corresponde à des concentrations très faibles de IOH et de IH. Le fer se dissout surtout à l'état ferreux ; il précipite en même temps de l'iodate, conséquence de la transformation intermédiaire de IOH en IO_3H .

Dans le cas du carbure de fer, Fe_3C , l'attaque est *beaucoup plus lente*, et conduit à la libération progressive du carbone du carbure. Il en résulte que dans la détermination de l'oxygène dans les aciers, à l'aide de cette réaction (limaille d'acier + iode + eau), il paraît préférable de doser dans le résidu de l'attaque, *non pas le fer*, mais l'oxygène des oxydes ainsi séparés. L'action de l'iode fournirait seulement une méthode commode, mais coûteuse, pour enrichir la prise en oxyde à doser.

I. — *De l'action de NO_2H sur le fer et sur le carbure de fer*, par A. TRAVERS et R. DIEBOLD.

Les auteurs rappellent la complexité de la réaction de NO_3H étendu (< 30 0/0) sur le fer (dégagement de NO , N_2O , NH_3). Ils montrent qu'avec de l'acide *désaéré* et à froid, le fer passe exclusivement à l'état *ferreux*. En vase clos, la réaction est limitée. Les deux équations suivantes interprètent les faits :



La mesure du potentiel d'une électrode de fer dans un tel acide confirme que le fer est bien à l'état actif, c'est-à-dire ferreux.

Quand la concentration de l'acide augmente, le fer passe en partie à l'état ferrique. Les mesures de potentiel accusent un relèvement de celui-ci, qui de négatif par rapport à l'électrode à hydrogène devient positif. Mais la « passivité » véritable, avec stabilité du potentiel, qui devient très positif (+ 1 v, 3), n'est atteinte que pour la concentration en acide voisine de 66 0/0. Entre 32 0/0 et 66 0/0, le potentiel subit des oscillations dues à la formation et à la dissociation d'un film de combinaison entre NO et le nitrate ferreux.

La réaction de NO_3H étendu sur le carbure à froid se complique de la formation des dérivés d'Eggertz ; ce sont vraisemblablement des dérivés nitrés des olélines, obtenus dans l'attaque normale du carbure par les acides dilués, *non oxydants*. Les auteurs n'ont pu réussir à les extraire par des solvants organiques, tels que le trichloréthylène.

M. ZWILLING communique ce qui suit :

Les données bibliographiques concernant les propriétés physiques : densités, indices de réfraction de la pyridine et de ses homologues méthylés étant souvent contradictoires, ces déterminations ont été faites en opérant sur des corps parfaitement purifiés.

Les densités ont été établies à l'aide de pycnomètres de 10 cm³ de capacité plongés dans un thermostat réglé à $25^\circ \pm 0,05$. Nous pouvons ainsi donner nos densités à $\pm 0,0003$.

Les résultats confirment ceux indiqués par Eguchi (1) pour la 2-méthyl-pyridine, les 2-4 ; 2-6 ; 3-5-diméthyl-pyridines.

Pour la pyridine, la densité trouvée $D_4^{25} = 0,9762$ confirme celle indiquée par Heap, Jones et Speakmann (2) $D_4^{25} = 0,9758$. La densité de la 4-méthyl-pyridine est de $D_4^{25} = 0,9489$.

Les indices de réfraction pris à $25^\circ \pm 0,1$ à l'aide d'un réfractomètre de Pulfrich concordent avec ceux indiqués par Eguchi.

Les réfractions moléculaires calculées à partir des densités et indices mesurés permettent de calculer l'incrément de l'azote dans la série de la pyridine. Cet incrément subit une exaltation croissante avec le nombre de substituants. Cette exaltation est à peu près additive.

RM	Pyridine incrément pour N	2. M. P.		4. M. P.		2,4d. M. P.		2,5d. M. P.		2,6d. M. P.		3,5d. M. P.	
		N	Σ_N	N	Σ_N	N	Σ_N	N	Σ_N	N	Σ_N	N	Σ_N
Rale C..	1,25	1,61	0,39	—	—	1,82	0,57	1,83	0,58	1,94	0,69	1,72	0,47
D..	1,27	1,56	0,29	1,55	0,28	1,82	0,55	1,83	0,56	1,93	0,64	1,71	0,44
F..	1,28	1,62	0,34	1,60	0,32	1,91	0,63	1,93	0,65	2,06	0,78	1,81	0,53
G'.	1,32	1,71	0,30	1,65	0,33	1,97	0,65	2,03	0,71	2,16	0,88	1,89	0,57

(1) EOUCHI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1927, 2, 176 ; 1928, 3, 227 et 235.

(2) HEAP, JONES et SPEAKMANN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1921, 43, 1936.

Les mesures de tension superficielle ont été faites par la méthode de Scarpa (3) modifiée par Chaix et nous (4).

	$t = 23^{\circ}$							
	$t = 10^{\circ}$							
	Pyridine	Pyridine	2 M. P.	4 M. P.	2-4 d. M. P.	2-5 d. M. P.	2-6 d. M. P.	3-5 d. M. P.
γ	37,7	36,7	33,4	35,3	33,4	32,5	32,3	34,8
P trouvé...	198,9	199,3	237,9	239,0	276,3	276,1	278,0	277,2
P calculé sans cycle.	191,6	191,6	230,6	230,6	269,6	269,6	269,6	269,6

Les valeurs trouvées pour les parachors sont toutes plus fortes que celles calculées avec les incréments de Sugden (5). Sugden indique un incrément de $+ 6,1$ valable pour tous les cycles hexagonaux. Nous proposons la valeur $+ 7,4$ pour l'incrément du cycle pyridinique. Cette nouvelle valeur n'est pas une constante absolue et peut être influencée par les substituants : toutefois cette influence doit être plus petite que l'erreur commise dans la mesure des parachors ($\pm 1,2$).

Société chimique de France. — Section de Lille.

SÉANCE DU 28 JANVIER 1938.

Présidence de M. CHAUDRON, Président.

COMPOSITION DU BUREAU POUR 1938.

Président : M. IEFEBVRE.
Vice-Présidents : MM. LESPAGNOL et LEMAN.
Secrétaire : M. MICHEL.

*Etude des solutions concentrées d'halogénures de zinc
par l'effet Raman.*

M^{lle} M. L. DELVAULLE expose quelques résultats d'une recherche poursuivie en commun avec MM. FRANÇOIS et J. WIEMANN.

Les spectres Raman des halogénures de zinc en solution concentrée dans l'eau et les alcools méthylique, éthylique..., décylque, comportent : a) pour le chlorure, une raie unique, quel que soit le solvant ; b) pour le bromure et l'iodure, trois raies en solution aqueuse ; ce spectre se réduit à deux puis à une raie lorsque le

(3) SCARPA, *Gazz. Chim. Italiana*, 1924, 54, 881.

(4) CHAIX, *Bull. Soc. Chim. France*, 1936, 3, M. 39.

(5) SUGDEN, *J. Chem. Soc.*, 1924, 425, 1177.

solvant devient de moins en moins dissociant. Les fréquences obtenues sont indépendantes du solvant utilisé. L'addition d'un halogénure alcalin à ces solutions provoque une modification du spectre Raman. Dans le cas du chlorure il apparaît une raie nouvelle ($\nu = 280 \text{ cm}^{-1}$). Le bromure et l'iodure présentent un renforcement de la raie proche de l'excitatrice.

Les résultats peuvent s'interpréter en attribuant les fréquences $\nu = 304 \text{ cm}^{-1}$ des solutions de chlorure, $\nu = 210 \text{ cm}^{-1}$ des solutions de bromure, $\nu = 162 \text{ cm}^{-1}$ des solutions d'iodure, aux molécules d'halogénures non dissociées. Les autres fréquences $\nu = 280 \text{ cm}^{-1}$ dans les solutions de chlorure, $\nu = 170 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu = 188 \text{ cm}^{-1}$ dans les solutions de bromure, $\nu = 122 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu = 137 \text{ cm}^{-1}$ dans les solutions d'iodure ne sauraient correspondre qu'à des complexes du type $[\text{ZnX}_2][\text{X}^-]$. Une étude plus complète sera donnée ultérieurement.

Quelques dérivés de l'acide phénylquinoléine carboxylique.

M. LESPAGNOL, au nom de M^{lle} BAR et en son nom, précise la préparation du chlorure de l'acide phénylquinoléine carboxylique. Les auteurs ont obtenu ce composé sous une forme cristallisée.

Ils donnent d'autre part la préparation et les caractères de l'ester o-crésotique de l'acide phénylquinoléine carboxylique et du sel de pipérazine de ce dernier.

Etude de la déshydratation de la lépidocrocite.

Communication de M^{lle} GALLISSOT et de M. MICHEL :

Les différents échantillons de lépidocrocites artificielles ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) préparées par oxydation de sel ferreux, sont doués de propriétés thermomagnétiques et structurales différentes. Tous, ils donnent naissance, par déshydratation vers 210° , à du sesquioxyde cubique, mais tandis qu'une anomalie magnétique d'ampleur remarquable apparaît dans le cas de lépidocrocites bien cristallisées (diagrammes X bien nets), l'anomalie s'atténue lorsque les grains deviennent de plus en plus fins : elle peut même devenir presque insensible lorsque l'échantillon est microcristallisé (le diagramme X est formé de raies larges et floues).

Les propriétés du sesquioxyde cubique formé par déshydratation dépendent de l'état cristallin de l'hydrate initial. Un hydrate bien cristallisé donne un oxyde bien cristallisé, dont la courbe aimantation-température tourne sa concavité vers l'axe des températures. Au contraire une lépidocrocite microcristalline donne un $\text{Fe}_2\text{O}_3 \gamma$ très fin dont la courbe thermomagnétique tourne sa concavité vers le haut.

En se basant sur les résultats d'une étude antérieure (1), nous avons pu saisir à l'appareil thermomagnétique, la cristallisation lente du sesquioxyde cubique provenant de la déshydratation de la

(1) A. MICHEL et G. CHAUDRON, C. R., 1935, 200, 2171.

lépidocrocite. Si des cycles successifs d'analyse sont poussés à des températures croissantes, les courbes de refroidissement passent les unes au-dessus des autres et leur concavité, d'abord tournée vers le haut, change de sens.

Cette cristallisation peut avoir lieu à température constante. En maintenant un oxyde 3 heures à 400°, l'aimantation croît progressivement. Ces phénomènes sont d'aurant plus nets que l'oxyde est plus fin.

Certains échantillons de lépidocrocites, après une première anomalie due à la déshydratation, en présentent une seconde. Cette augmentation *rapide* de l'aimantation ne peut être le fait d'une cristallisation *lente* du sesquioxyde cubique. Elle est due : à l'action d'impuretés réductrices : on la fait apparaître à volonté en ajoutant de soufre par exemple, une lépidocrocite normale.

On saisit ici la diversité d'aspect que peut revêtir le sesquioxyde cubique. Certains auteurs (2), n'ont pas vu que des modifications de nature physique (état de cristallisation) et chimique (mise en solution solide) peuvent influencer fortement certains caractères de l'oxyde cubique, et ils ont admis, pour interpréter ces phénomènes l'existence d'un grand nombre de variétés allotropiques. Cette manière de voir est une contradiction avec les données thermomagnétiques et les déterminations structurales.

Le paramètre du protoxyde de fer pur.

M. Jacques BÉNARD communique ce qui suit :

Au cours d'une étude de la décomposition du protoxyde de fer (3) suivant la réaction :



nous avons constaté des différences dans les dimensions de la maille cristalline des produits trempés à haute température, suivant les conditions de préparation. Nous nous sommes proposé de rechercher, si l'on pouvait attribuer à l'existence dans le réseau d'un excès de l'un ou l'autre des éléments constitutifs les variations observées. Par suite de leur faible amplitude, nous avons dû adapter à ce travail une méthode d'analyse cristalline par rayons X en retour utilisée principalement jusqu'ici dans l'étude des métaux. La juxtaposition du diagramme d'une substance étalon et l'emploi pour le dépouillement des courbes d'enregistrement microphotométriques nous ont assuré d'une fidélité supérieure au millième d'angström dans la mesure de l'arête du cube élémentaire.

Les paramètres cristallins de FeO sont compris entre les valeurs extrêmes $a = 4,2820 \text{ \AA}$ et $a = 4,2984 \text{ \AA}$. Par recuit sous vide des oxydes à faibles paramètres, en présence d'un excès de fer, on

(2) R. CHEVALLIER et Z. E. BEGUI, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, 4, 1375.

(3) J. BÉNARD et G. CHAUDRON, *C. R.*, 1936, 202, 1336.

provoque leur accroissement jusqu'à une valeur limite qui est elle-même d'autant plus grande que la température de trempe est plus élevée ($a = 4,2894 \text{ \AA}$ à 580° et $a = 4,3013 \text{ \AA}$ à 980°). On doit donc considérer les oxydes à paramètres élevés comme des solutions solides de fer dans FeO et ceux à faibles paramètres comme plus proches du protoxyde pur. Nous admettons que leur limite inférieure ($a = 4,2820 \text{ \AA}$) à laquelle on peut aboutir en présence de Fe_3O_4 représente le paramètre réel de FeO pur. Ces produits possèdent d'ailleurs le coefficient d'aimantation le plus faible ($\chi = 100 \cdot 10^{-6}$ C.G.S environ).

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 71. — Sur l'oxydation des bronzes de glucinium; Par Haldun N. TEREM.

(3.1.1938.)

L'étude de l'oxydation des bronzes de glucinium à des températures comprises entre 610° et 910° montre que le phénomène n'obéit pas à la loi parabolique de Pilling et Bedworth, et que l'addition de petites quantités de glucinium au cuivre réduit considérablement l'oxydation de ce dernier. Les alliages dont la teneur en glucinium est de 2 0/0 ou plus, sont pratiquement inoxydables. Les alliages à 5-10 0/0, pulvérisés, sont également moins oxydables que le glucinium pur.

De nombreuses études sur l'oxydation des métaux et alliages ont été faites depuis la publication du travail fondamental de Pilling et Bedworth (1). Nous n'avons cependant pas rencontré, dans la littérature de ces dernières années, d'études systématiques sur l'oxydation de bronzes de glucinium, quoique ces derniers aient déjà fait l'objet de recherches importantes, se rapportant surtout à leur constitution et leurs propriétés mécaniques (2).

Nous nous sommes proposé de chercher à combler cette lacune en étudiant l'oxydation d'une gamme d'alliages de cuivre-glucinium, parallèlement à nos recherches sur la corrosion en milieu liquide de ces mêmes alliages (3). Ce mémoire n'est d'ailleurs qu'une partie d'une étude d'ensemble sur la corrosion du glucinium et de ses alliages en phase gazeuse, à haute température. Des travaux sur l'oxydation de ces métaux sont en cours et leurs résultats seront publiés ultérieurement.

A) *Appareillage employé.* — Pilling et Bedworth avaient employé pour leurs études une méthode discontinue, consistant à interrompre l'oxydation à des temps convenables pour faire des pesées directes. On a employé ensuite des méthodes continues. L'une, décrite par Portevin, Prétôt et Jolivet (4) est basée sur l'absorption de l'oxygène par le métal et sur la lecture du volume gazeux disparu; l'autre, employée par Valensi (5), consiste dans l'application du principe de la balance hydrostatique de Guichard (6) au cas de l'étude de l'oxydation des métaux. D'après Valensi, ces deux méthodes donnent des résultats identiques.

Nous avons adopté la seconde comme étant d'une application plus simple, et donnant l'avantage de faire connaître le gain de poids d'une façon directe.

L'appareillage employé consistait en un four électrique vertical, contenant un tube laboratoire en quartz dans lequel plongeait sans frottement l'échantillon, suspendu par le jeu d'une série de

fines baguettes en quartz à l'un des plateaux de la balance de Guichard. L'éprouvette venait, dans le tube, au niveau de la soudure d'un couple en platine-platine rhodie, contenu lui-même dans un petit tube en quartz accolé à la paroi interne du tube laboratoire. La température variait de 10 degrés environ par déplacement de la soudure de 3 cm en dessous et au-dessus de sa position initiale et pour cette raison, nous avons donné à nos éprouvettes une longueur inférieure à 6 cm. La température était maintenue constante à $\pm 10^\circ$ près par un régulateur à mercure placé dans un four auxiliaire, suivant la méthode déjà employée par Lombard (7) puis Valensi (5). Le schéma du dispositif employé est le même que celui décrit par ce dernier auteur, qui a également étudié en détail le mode de fonctionnement du système. Nous n'y reviendrons donc pas.

La méthode n'a cependant pas été sans nous causer quelques déboires : Elle donne bien d'excellents résultats pour les alliages facilement oxydables, mais avec des métaux plus ou moins inoxydables, comme c'était le cas d'une partie des alliages étudiés, les résultats ne sont pas très cohérents, la balance employée n'étant sensible qu'à un milligramme près. Nous avons donc été obligé de renoncer à cette méthode, à certaines températures et d'employer celle des pesées directes, discontinues, mais présentant l'avantage d'être plus précises.

Chaque essai fut d'ailleurs répété deux fois, et, pour les alliages à faible oxydabilité, autant de fois que nous le jugeâmes nécessaire. Une vérification par pesée directe fut également faite après chaque essai, toutes les fois que cela a été possible, c'est-à-dire toutes les fois que le métal ne s'écaillait pas par refroidissement. Les chiffres fournis par ces pesées directes furent généralement en bon accord avec ceux indiqués par la balance de Guichard.

Un essai de contrôle de l'appareil a été également fait, à 830° , avec du cuivre électrolytique et nous avons bien obtenu la courbe parabolique annoncée par Pilling et Bedworth.

B) *Oxydation des bronzes de glucinium.* — La teneur en glucinium des alliages étudiés était la suivante :

Alliage N°	Gl 0/0
1	0,49
2	1
3	2,05
4	5,05
5	9,96

Les n°s 1, 2 et 3 furent employés sous forme de fils de 0,5 m/m de diamètre et 2-3 mètres de longueur, enroulés en spirale, de façon à former des boudins d'environ 1 cm de diamètre et 5 cm de longueur. Les n°s 4 et 5, trop durs pour être étirés, furent utilisés sous forme de plaquettes de $0,5 \times 1 \times 2,5$ cm environ, les résultats de tous les essais étant rapportés au gain de poids en mg. par cm^2 . Les essais furent conduits à des températures variant de 610° à 910° , suivant la teneur des alliages.

Alliage n° 1. — L'alliage à 0,5 0/0 de Gl fut soumis à des températures variant de 610° à 910° . L'opération n'offre aucune difficulté

et peut être terminée en une journée, pour chaque température. Les résultats obtenus sont traduits par les courbes de la figure 1. Malgré leur allure parabolique, aucune de ces courbes n'obéit à la loi de Pilling et Bedworth. Il en est d'ailleurs de même pour tous les autres alliages étudiés.

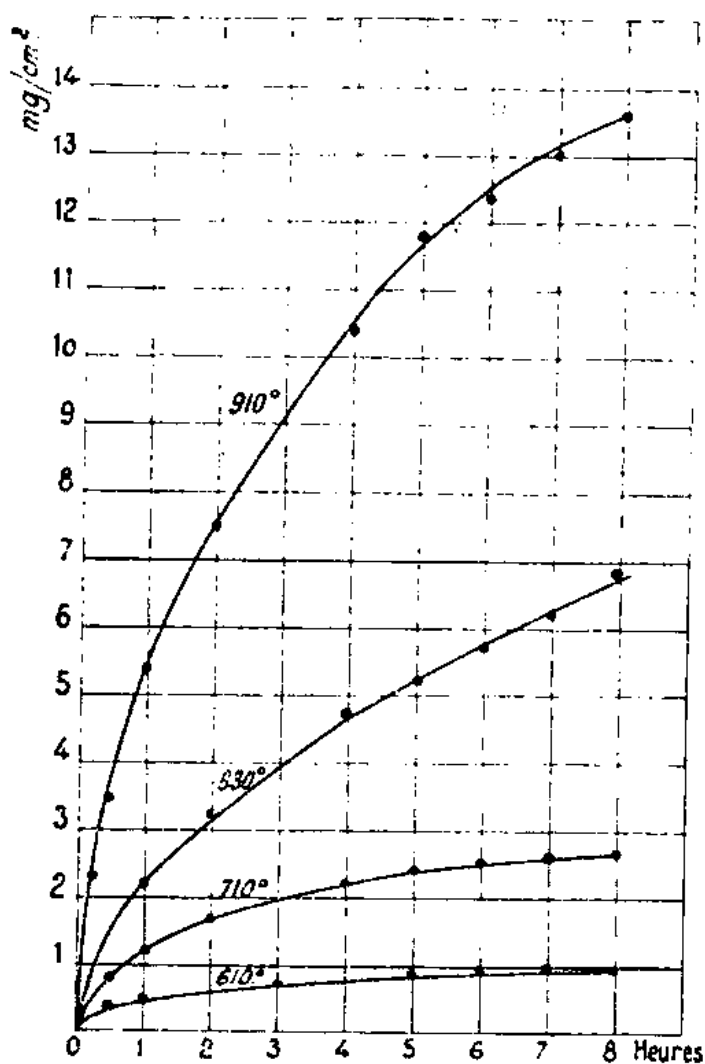


Fig. 1

Aspect. — L'alliage est noir après l'oxydation et s'écaille rapidement, rendant tout contrôle par pesée directe difficile, sinon impossible.

Les écailles sont projetées dans toutes les directions si l'échantillon est filiforme, en laissant au métal sous-jacent une couleur rouge brique, tandis que pour les plaquettes, elles se détachent simplement en laissant à la couche sous-jacente une couleur plus ou moins grisâtre.

La mince pellicule qui se détache α , en moyenne, 0,1 mm. d'épaisseur après chauffage au rouge vif d'une barre d'alliage de $1 \times 1 \times 5 \text{ cm}^3$, pendant 15 minutes. Elle est mate en surface, légèrement brillante avec parfois une coloration jaunâtre sur la partie ayant été en contact avec la couche sous-jacente. On y voit, au microscope, de légers plis dus probablement au refroidissement plus lent de la couche d'oxydes. Elle contient aussi, parfois, de

petites particules métalliques arrachées à l'alliage, visibles sous formes de petits points brillants.

La teneur en glucinium de cette couche d'oxydes ne diffère pas sensiblement de celle de l'alliage initial.

Alliage n° 2. — L'alliage à 1 0/0 de glucinium fut également étudié entre 610° et 910°. L'oxydation est considérablement atténuée, ainsi que le montrent les courbes de la figure 2.

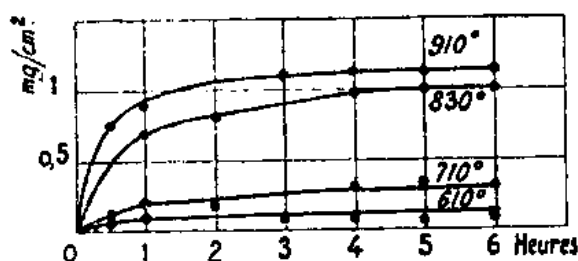


Fig. 2

Aspect. — L'éprouvette est également noire après oxydation mais elle reste brillante pour des températures relativement basses (610°), tandis qu'à de plus hautes températures, la surface est ternie, et l'on voit, surtout par incidence, une très légère couche blanche qui estompe un peu la couleur sombre de l'éprouvette.

La couche d'oxydes formée est assez adhérente : elle ne se détache que difficilement, en faisant pression avec les doigts, et seulement si l'échantillon est filiforme. Avec des plaquette d'alliage, la courbe a un aspect brun noir et ne se détache pas. On y distingue, au microscope, de petites globules de glucine. L'analyse des particules d'oxydes détachées du métal filiforme, donne une moyenne de 1 0/0 de Gl. Il n'y a donc, ici aussi, aucune différence entre la teneur en glucinium de l'alliage initial et celle de ses oxydes.

Alliage n° 3. — Nous avons attaché une particulière importance à l'étude de l'alliage à 2 0/0 de glucinium, car les bronzes dont la teneur varie entre 2 et 2,5 0/0 sont les plus intéressants au point de vue industriel. D'autre part, ils peuvent être étirés et sont peu oxydables. C'est dire qu'ils sont en somme un point de transition entre les alliages à faible teneur en glucinium, facilement oxydables, et ceux à haute teneur, ne pouvant être étirés et peu oxydables.

Nous avons donc étudié l'alliage n° 3 sous deux formes :

1° En fil, pour obtenir des résultats comparables à ceux donnés par les alliages précédents et surtout pour avoir une grande surface d'oxydation ;

2° En plaquettes de $0,5 \times 1 \times 2,5$ cm pour comparer les résultats obtenus avec ceux donnés par les alliages à haute teneur.

D'autre part, alors que les alliages précédemment étudiés étaient assez oxydables pour nous permettre de faire des mesures toutes les heures et à toutes températures, il nous fut ici impossible d'obtenir en une seule journée, des résultats pouvant se traduire par une courbe. Nous fûmes obligé de faire des mesures quotidiennes pendant une semaine et, pour des températures inférieures à 610°, la très faible oxydabilité de l'alliage nous oblige à recourir chaque jour à des pesées directes. (Nous opérâmes d'ailleurs exac-

tement de la même façon pour les alliages n° 4 et 5.) Les courbes de la figure 3 montrent l'allure du phénomène entre 610° et 910°.

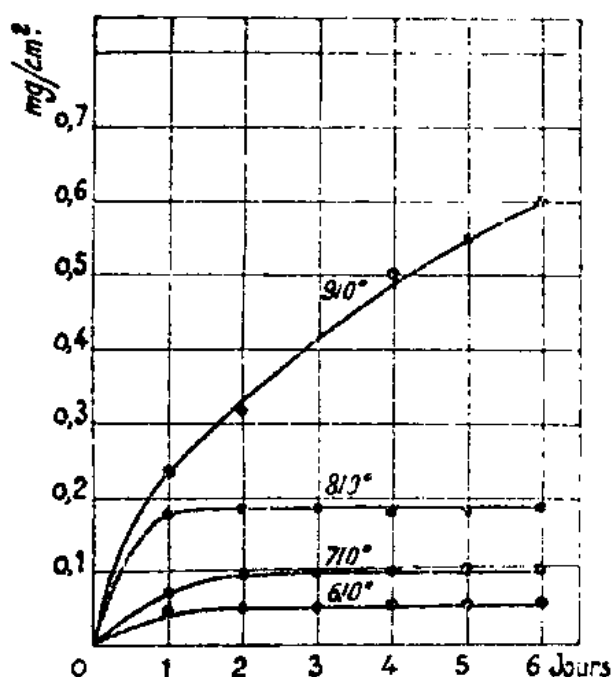


Fig. 3

Aspect. — L'alliage ne noircit pas comme les précédents, par l'oxydation. Il brunit légèrement, en se recouvrant d'une mince couche blanchâtre de glucine, nettement visible à l'œil nu. La couche oxydée ne s'écaille pas, aussi n'avons-nous pu en faire l'analyse. Elle exerce cependant une action protectrice contre l'attaque par NO_3H à 50 0/0 (en volume). La protection n'est pas totale; elle retarde seulement l'action de l'acide. On le voit nettement au début de l'attaque: le dégagement gazeux est beaucoup plus vif sur l'alliage non oxydé, puis tend à s'égaliser après quelque temps. Deux essais, faits, l'un avec des lames ($0,1 \times 2 \times 3$ cm), l'autre avec des fils ($d=0,5$ mm. et long. 18 cm), donnent des résultats qui illustrent ce fait :

		Durée de l'attaque	Perte de poids (en mg.)
Lames	Non oxydée	15 minutes	760,6
	Oxydée	—	556,6
Fils	Non oxydé	Quelques minutes	15
	Oxydé	—	5,8

Alliages n° 4 et 5. — La faible oxydabilité de ces alliages nous a obligé à opérer par pesées directes, pour les températures inférieures à 810°. La méthode continue a pu néanmoins être utilisée à 810°. Mais les difficultés opératoires et l'oxydation à peu près identique des deux alliages, ne nous ont pas permis d'obtenir des résultats bien définis. Les courbes de la figure 4 représentent l'allure du phénomène pour l'ensemble des deux métaux.

Aspect. — L'aspect des éprouvettes varie suivant la température. Elles sont ternies à 610°, avec légères irisations. A 710°, on commence à distinguer nettement, et surtout par incidence, une mince

couche de glucine sur le n° 5, avec, en outre, de petits paquets de globules blanches du premier produit, visibles au microscope, inégalement réparties à la surface et semblant se grouper de préférence sur de petites rainures (*fig. 5*). Ces globules sont également

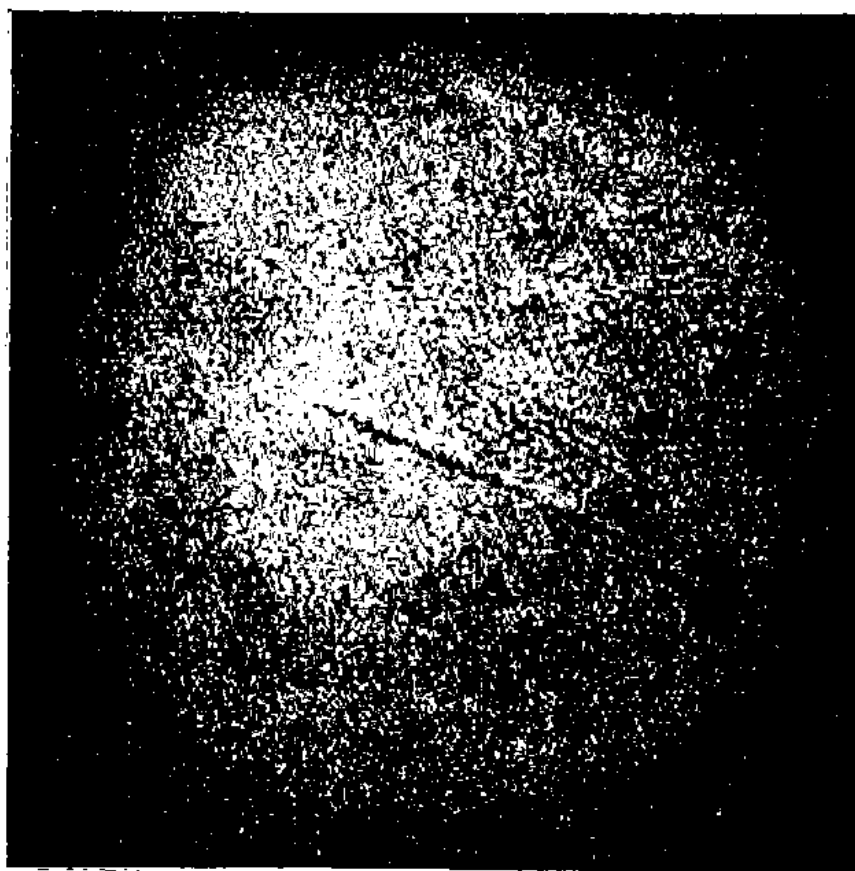
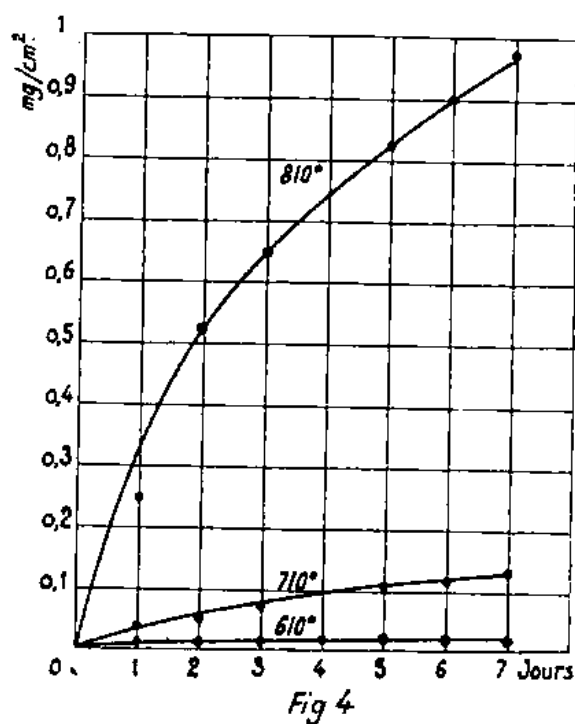


Fig. 5.

visibles sur le n° 4, mais par paquets assez rares. A 810°, l'aspect change : le n° 5 est fortement terni ; il brunit puis se recouvre d'une couche noirâtre. On distingue toujours au microscope des globules de glucine, par petits paquets.

Le n° 4, également terni, se recouvre d'une couche à aspect velouté, de couleur chocolat, blanchâtre par incidence. Au microscope, nombreuses agglomérations blanches de glucine.

Les couches formées projettent au sortir du four, après 24 heures de chauffage, rendant ainsi toute pesée de contrôle impossible. Mais ces projections ne se manifestent plus après 3 jours de chauffage, probablement par suite de la plastification de la couche des oxydes. Cela nous a permis de faire des pesées directes après des essais de 3-7 jours, et de comparer avec certitude les résultats obtenus à ceux donnés par l'alliage à 2 0/0. La comparaison des courbes des trois alliages à 810° montre, en effet, que le bronze à 2 0/0 semble moins oxydable que les alliages à 5 et 10 0/0. Un essai de contrôle, fait avec des plaquettes des alliages à 2 et 10 0/0, et ayant duré 3 jours, montre qu'il en est bien ainsi, car, au bout de ce temps, nous avons obtenu les résultats suivants, en mg./cm² :

Alliage à 2 0/0 :	gain de poids =	0,08
— 10 0/0 :	— — =	0,27

C) *Oxydation comparée du glucinium, du cuivre et des bronzes de glucinium.* — L'essai de contrôle avec le cuivre électrolytique, fait au début de ce travail, nous avait incidemment fourni un terme de comparaison entre l'oxydation du cuivre et celle des bronzes étudiés. Nous avons pensé qu'il y aurait quelque intérêt à étendre cette étude au glucinium pur et à comparer ainsi l'oxydation de nos alliages à celle des métaux qui entrent dans leur composition. Mais l'extrême dureté du glucinium empêchant l'emploi de ce métal sous forme de fil ou de plaquette, nous avons été dans l'obligation de le réduire en poudre et de reprendre toutes les opérations précédentes avec le cuivre et les bronzes de glucinium également pulvérisés. Dans tous les cas, les poudres métalliques étaient tamisées et seules les parties restant entre les tamis n° 130 et 140 étaient utilisées. La technique employée consistait à mettre la poudre métallique dans un tube en quartz, de façon à ce que, bien tassée, elle occupe un volume de 1 cm³. Ce tube, de 1 cm de diamètre et 5 cm de longueur, était ensuite suspendu aux petites baguettes de quartz solidaires de la balance de Guichard, par une anse également en quartz, de façon à ce que la partie contenant le métal vienne, dans le four, au niveau du couple. Le gain de poids était exprimé en mg. par cm³ de poudre métallique.

Comme les particules métalliques n'ont pas forcément toutes exactement les mêmes dimensions, et que même en les tassant bien, on ne peut leur donner rigoureusement le même volume, on pourrait penser que cette méthode donne de moins bons résultats que la précédente, où les surfaces des métaux sont exactement mesurées. Or, il n'en est rien, et dans les deux méthodes les erreurs dues à la différence entre les résultats de deux essais du même métal sont à peu près du même ordre de grandeur. Cela tient sans

doute à ce que les erreurs dues aux inconvénients précédemment cités des métaux en poudre sont compensées par une oxydation beaucoup plus rapide, due à leur division, donc par des lectures plus précises.

Résultats. — Les courbes de la figure 6 montrent l'allure de l'oxydation pour les différents métaux employés, à la température de 800°.

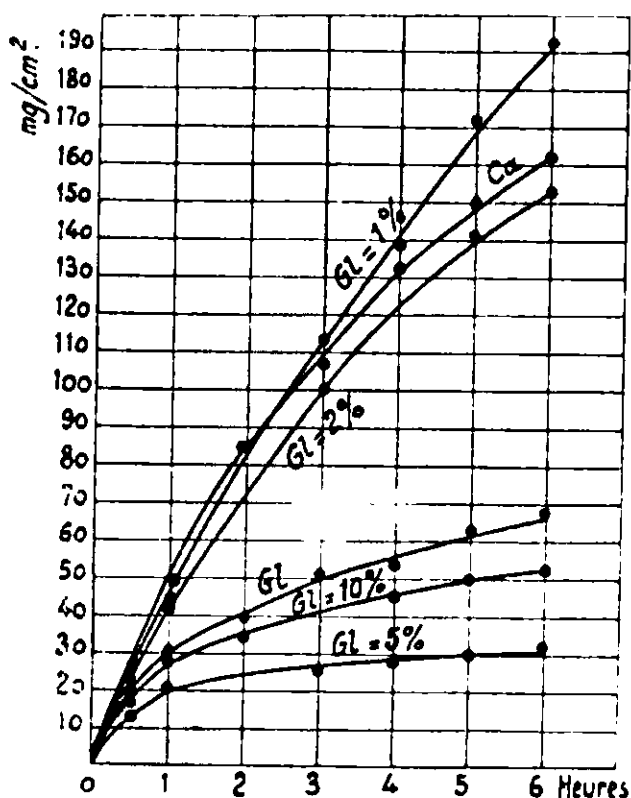


Fig. 6

On remarquera, en ce qui concerne les alliages nos 3, 4 et 5, qu'il y a une certaine contradiction entre ces résultats et ceux précédemment obtenus. En effet, l'alliage à 2 0/0 de Gl s'oxyde plus vite, à l'état pulvérisé que les alliages à 5 et 10 0/0, tandis que sous forme de plaquette, il s'était révélé moins oxydable que ces derniers.

Il faut donc en conclure que pour l'alliage à 2 0/0 sous une forme compacte, la protection exercée par la couche d'oxyde formée est plus efficace que pour les autres.

De toute façon, que les métaux soient employés sous forme de poudre ou non, un fait demeure acquis : c'est que la courbe d'oxydation passe par un minimum, qui, pour les métaux pulvérisés, correspond à l'alliage contenant environ 5 0/0 Gl (fig. 7).

Aspect des poudres après oxydation. — Les poudres métalliques n'offrent rien de bien spécial après l'oxydation, si ce n'est qu'elles sont ternies.

Le glucinium, en particulier, de gris sombre, à aspect brillant, devient gris plus clair, surtout vers la surface. Signalons aussi que

les particules métalliques s'agglomèrent par le chauffage, et on ne peut que très difficilement les séparer par grattage avec une tige métallique. L'opération, déjà malaisée avec le glucinium et les bronzes à forte teneur en ce métal, devient pour ainsi dire impossible avec l'alliage à 2 0/0 et le cuivre.

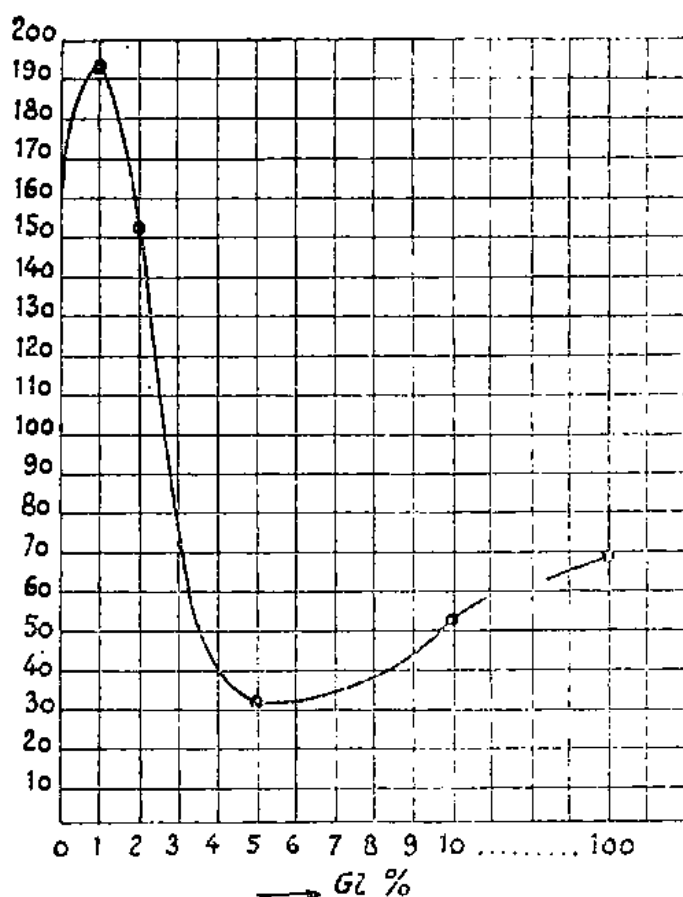


Fig. 7

Oxydation du Cu du Gl et de leurs alliages au bout de 6 heures à 800°.

D) *Etude spectrographique de la surface, après oxydation.* — Il était intéressant de compléter l'étude de l'oxydation des bronzes de glucinium par un essai d'analyse superficielle, car la réaction entre l'oxygène de l'air et l'alliage ne pouvant se produire que dans une couche extrêmement faible de ce dernier, il faut s'attendre à des modifications superficielles des concentrations relatives. Nous nous sommes provisoirement limités à une étude sommaire des seuls bronzes à 0,5 0/0 Gl, nous réservant de compléter ultérieurement les résultats acquis et de les étendre au besoin aux autres alliages de glucinium.

Nous avons employé, pour ces essais, une méthode d'analyse spectrale superficielle décrite par H. Triché (8), que nous remercions ici pour son active collaboration à cette partie de notre travail.

Les alliages, sous forme de petites plaques polies étaient chauffées pendant des temps variant de 15 secondes à 10 jours, dans un four électrique, à 830°. Leurs surfaces étaient ensuite comparées à une surface de référence, qui est celle du métal non oxydé. Les raies

utilisées étaient la raie 3130 Gl et celle 3274 du Cu. Bien que la première appartienne à l'atome neutre et l'autre à l'atome ionisé, les résultats sont bien reproductibles. L'intensité de l'étincelle pour la radiation 3274 Cu a été prise comme unité pour mesurer celle correspondant à la radiation 3130 Gl. L'instrument utilisé est un dispositif à secteur à ouvertures variables, déjà décrit (9). Pour la surface non traitée, il y a égalité d'intensités des deux raies. Le passage de l'étincelle sur les surfaces oxydées ne semble pas localisée à certains points particuliers. La couche d'oxyde était détachée de la surface lorsqu'elle était suffisamment épaisse. N'étant pas conductrice, elle n'intervient pratiquement pas dans la production de l'étincelle de haute fréquence de Tesla.

Résultats. — Pour les temps de chauffage inférieurs à 20 secondes, le spectre de la surface est identique à celui de la surface de référence ; on y observe les couleurs des lames minces. Pour un chauffage de 20 secondes, la surface présente deux sortes de tâches : certaines ont la couleur des lames minces, d'autres sont plus rugueuses. Les premières ont un spectre identique à celui de la surface de référence, tandis que les secondes présentent déjà un grand renforcement des raies du glucinium, le renforcement étant le rapport des intensités de l'étincelle pour les radiations 3130 Gl et 3274 Cu.

Vers 45 secondes, le renforcement est maximum, ensuite il diminue, d'abord très vite, puis très lentement. Au bout de 10 jours, le renforcement est très légèrement inférieur à 1,5.

Interprétation. — On peut admettre qu'après un temps assez court (entre 20 et 40 secondes) il y a une oxydation rapide de cuivre, le glucinium se recouvrant d'une couche de glucine protectrice, qui ne l'empêcherait cependant pas de continuer à s'oxyder lentement : il y aurait pour chaque métal une vitesse d'oxydation différente, fonction de sa concentration superficielle.

Nous avons cherché à contrôler ce mécanisme, en faisant l'analyse spectrographique directe des oxydes en solution. L'oxyde correspondant aux temps de chauffage de 45 secondes semble effectivement contenir moins de glucinium que celui préparé synthétiquement.

Il faut cependant faire remarquer que la composition d'un oxyde ne correspond pas à celle de la couche superficielle : c'est la teneur moyenne de toutes les couches superficielles qui se sont formés successivement. Ce fait, auquel il faudrait sans doute ajouter les erreurs d'expérience dues à certaines difficultés opératoires, ne nous permet pas d'être très affirmatif sur le résultat obtenu.

Il était intéressant de rechercher l'influence de la chaleur sur le renforcement remarqué. On sait, en effet, que l'on a déjà observé des phénomènes de diffusion dans certains alliages, en particulier le laiton (10) sous l'action de la chaleur.

Nous avons donc recommencé les expériences précédentes, et pour éviter l'oxydation de nos échantillons, nous les avons chauffés dans l'argon. Mais après l'essai, la surface était ternie, ce qui indiquait une légère oxydation, et l'examen spectroscopique révélait un fort renforcement du glucinium. La même expérience, faite dans le

vide, donna le même résultat, et une très légère oxydation ne put être évitée. Enfin, un dernier essai fut fait dans une atmosphère d'hydrogène. Le poli de la surface (*fig. 8*) ne subit cette fois aucune atteinte, mais un renforcement considérable fut de nouveau constaté. Il semble donc difficile d'admettre que l'oxydation soit le seul facteur qui produise ce renforcement. Le phénomène s'expliquerait alors de la manière suivante : par chauffage, il y aurait diffusion du glucinium à la surface de l'alliage, la couche de glucine le protégeant d'ailleurs contre une oxydation plus rapide, tandis que le

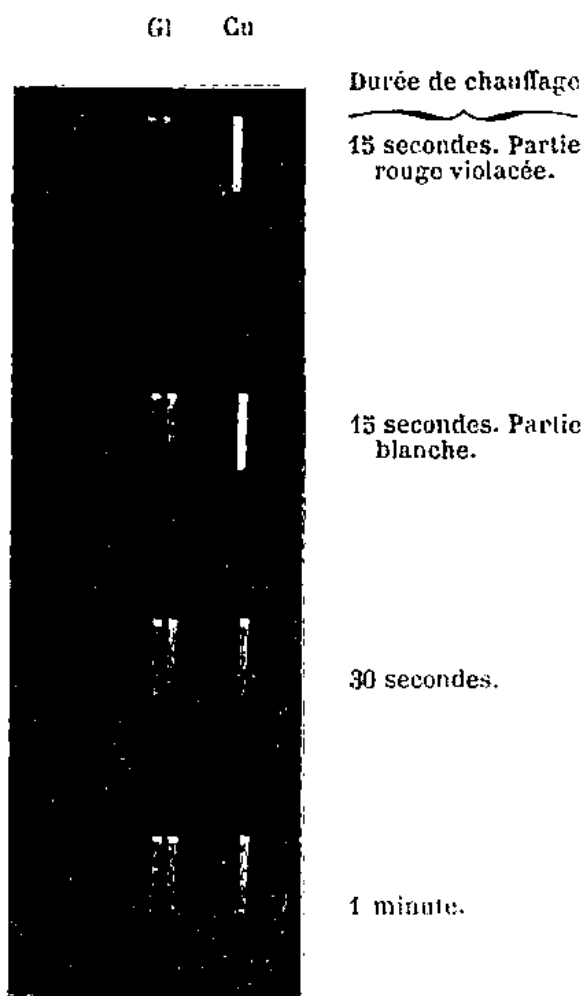


Fig. 8.

cuivre s'oxyderait assez vite. Par conséquent, la diffusion du glucinium et l'oxydation rapide du cuivre concourraient toutes deux à l'enrichissement de la couche superficielle en glucinium. La photo de la figure 8 montre un des spectres obtenus. Le renforcement des raies en glucinium est nettement visible, pour des durées de chauffage de 30 secondes et une minute. Nous avons employé une fente large pour faciliter la comparaison visuelle des intensités des raies.

Conclusion. — Ce travail montre que :

1° De petites quantités de glucinium diminuent considérablement l'oxydation du cuivre à haute température, et que cette oxydation passe par un minimum pour l'alliage *compact* contenant

2 0/0 de glucinium, le plus intéressant au point de vue industriel (Signalons, à titre documentaire, que cet alliage a été trouvé, à 610°, 4 fois moins oxydable qu'un acier à 12,5 0/0 de chrome spécialement fabriqué pour résister à l'oxydation à haute température. A 810°, la vitesse d'oxydation est la même pour les deux métaux);

2° Il faut se garder de tirer des conclusions trop hâtives de l'étude de ces alliages sous une forme donnée et d'en généraliser les résultats : Les vitesses d'oxydation peuvent quelquefois être *inversées* sous l'influence de la forme physique.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) PILLING et BEDWORTH, *J. Inst. of Met.*, 1923, 1, 529.
- (2) HASING et DAUL, *Wiss. Veröff. Siemens Konzern* (1), 1928, 8, 101-106 et 211-229.
- (3) H. TERREM, *Bull. Soc. Chim.* (5), t. 4, p. 1508.
- (4) A. PORTEVIN, E. PHÉRET, H. JOLIVET, *Rev. Met.*, 1934, 101, 186, 219.
- (5) G. VALENSI, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 1405.
- (6) H. GUICHARD, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1925, 37, 251, et 1926, 39, 113.
- (7) V. LOMBARD, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1926, 39, 948.
- (8) H. TRICHÉ, *C. R.*, 1936, 202, 745.
- (9) H. THICHÉ, Thèse, Paris 1937.
- (10) J. S. DUNN, *Proc. Roy. Soc. (A)*, 1926, 111, 293.

(Laboratoire de Chimie Minérale, Sorbonne.)

N° 72. — Essais de photooxydation dans la série du mésodianthranyle (*), par MM. Charles DUFRAISSE, Léon VELLUZ et M^{me} Léon VELLUZ.

(17.1.1938.)

Tandis que l'anthracène et tous ses dérivés mésodiaryles étudiés jusqu'ici sont photooxydables, le dianthranyle-9-9' et l'un de ses dérivés le diphenyl-10.10'-dianthranyle-9-9' ne fournissent aucun photooxyde. Dans cette gêne singulière de deux restes mésoanthranyle, l'un pour l'autre, semblent intervenir, non seulement un trop grand écartement des valences libres dans le diradical dianthranylique, mais, en outre, l'activité propre des carbones méso.

La passivité du dianthranyle et du diphenyldianthranyle se manifeste aussi bien à l'égard de la diènesynthèse qu'à celui de la photooxydation. Ce parallélisme entre les deux réactions d'addition suggère que le rôle de la lumière dans la photooxydation est autre que de libérer simplement les valences du diradical.

(*) Dans le présent mémoire et dans les deux qui suivent, il est décrit des expériences de photooxydation qui n'ont pas abouti. Nous n'aurions pas cru devoir faire de ces essais négatifs l'objet de publications spéciales, s'il ne nous était pas apparu qu'il y eut des conclusions théoriques à déduire de la résistance opposée par certaines structures à la formation de photooxydes. Ch. D.

La présente étude conduit à prévoir l'existence de bisperoxydes dans la série du dianthranyle, mais à la condition que soit réalisé, par voie directe ou indirecte, un premier pont peroxydique en méso. Dans ce cas, le rétablissement de la structure anthracénique normale sur la seconde moitié de la molécule doit permettre d'introduire la deuxième molécule d'oxygène par la technique habituelle de formation des photooxydes.

a) Les naphtacènes, I, présentent dans leur structure deux places identiques, susceptibles, au même titre l'une et l'autre, d'emmagasiner une molécule d'oxygène pour former le photooxyde, II; ces deux réceptacles sont les deux cycles méso. Néanmoins, on a prouvé théoriquement (1) et il s'est avéré en fait qu'il ne pouvait pas entrer une deuxième molécule d'oxygène, dans les conditions où s'installe la première, parce que celle-ci, en pénétrant, modifie la structure et fait perdre au cycle médian voisin son caractère méso. Le bisphotooxyde, III, est peut-être susceptible d'exister, mais il ne se forme sûrement pas sous l'influence du rayonnement qui engendre le monophotooxyde, II.

Quant il eut été démontré que la photooxydabilité était une propriété (IV, V) de l'anthracène et de ses dérivés (2, 3), nous avons repris le projet de former un bisphotooxyde, en nous adressant cette fois-ci au dianthranyle-9.9', VI ($R=H$), et à l'un de ses dérivés, le diphenyl-10.10'-dianthranyle-9.9', VI ($R=C_6H_5$).

Dans ces composés se trouvent deux squelettes anthracéniques assez indépendants pour que l'un ne soit guère influencé par les changements survenus chez l'autre. Tout au plus l'addition d'une première molécule d'oxygène sur l'un pourrait-elle avoir pour effet de changer, vis-à-vis de l'autre, son caractère de substituant aromatique en celui de substituant alicyclique. Mais, d'après les faits connus, il ne devrait en résulter de gêne que pour la dissociabilité du photooxyde et non pas pour la facilité de sa formation.

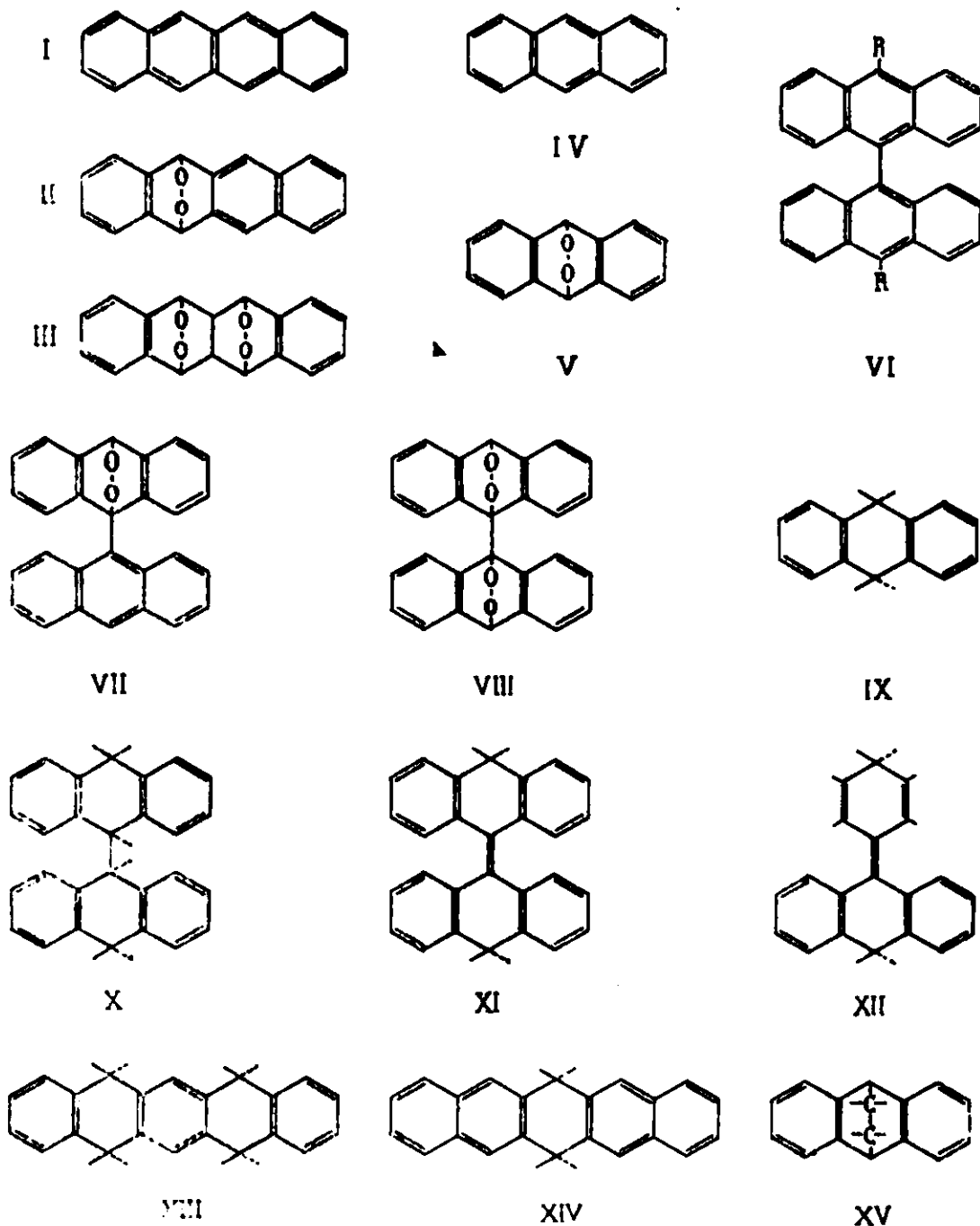
Disons tout de suite qu'à notre grande surprise, non seulement le bisphotooxyde, VIII, ne s'est pas fait, mais que nous n'avons même pas réussi à fixer la première molécule d'oxygène, d'où serait résulté le monophotooxyde, VII. En d'autres termes, les structures anthracéniques, quand elles sont accouplées par méso, sont devenues inaptes à prendre l'oxygène dans les conditions où elles l'absorbent quand elles sont isolées.

Cette gêne mutuelle des deux restes mésoanthranlyliques l'un pour l'autre est d'autant plus singulière que nous n'avons rencontré jusqu'ici de pouvoir empêchant semblable chez aucun méso-substituant quel qu'il soit, carboné ou non. Les aryles ont même une influence favorable qui nous a justement suggéré l'essai du dérivé diphenylé, VI ($R=C_6H_5$). Or, le dianthranyle n'est rien d'autre qu'un arylantracène, c'est le mésoanthranylantracène : on ne lui trouve pas de raison apparente de se comporter aussi différemment des autres arylantracènes, tels les phénylantracènes et les naphtylantracènes.

b) La première pensée, devant ce résultat négatif, a été d'incriminer la constitution du produit : on l'a suspectée de n'être pas

conforme à ce qu'en ont affirmé les auteurs qui l'ont étudiée. Ce n'est pourtant pas de ce côté que paraît être la cause de cette insensibilité bien imprévue. Le spectre d'absorption ne laisse aucun doute à cet égard (*fig. 1*) : on y retrouve simplement décalé dans le sens attendu, c'est-à-dire vers le rouge, le système caractéristique des bandes de l'anthracène [cf. Clar (6)]. La constitution du corps est donc bien celle qu'on lui attribue.

Cependant, c'est à un changement de structure que nous attribuons la passivité du dianthranyle.



Dans le mécanisme suggéré pour la photooxydation du squelette anthracénique simple (4), nous avons interprété l'addition par l'intermédiaire de la forme diyle, IX (les valences libres sont repré-

sentées en pointillé). Si l'on construit la figure correspondante pour le dianthranyle, on obtient un tétraradical, X, dont on ne peut s'empêcher de penser qu'il représente un état tout à fait instable : une telle molécule n'aura aucune chance de subsister et elle se réarrangera aussitôt en diradical, suivant la formule de Clar (6), XI, par saturation mutuelle des deux valences libres contiguës au centre du système. Or, d'après divers indices, l'écartement des valences libres de l'anthracènediyle, IX, est déjà trop grand pour les dimensions de la molécule d'oxygène dans son état normal non activé ; c'est pourquoi il faut l'intervention de la lumière qui agit sans doute en formant un dimère à disposition stérique plus favorable que celle du monomère (4). D'après cette hypothèse, l'écartement des valences libres serait, à fortiori, devenu prohibitif pour l'accrochage de la molécule d'oxygène dans le dianthranyle. D'autre part, la disparition des valences libres au centre ne permet pas, non plus l'insertion en 9.10 comme dans un anthracène simple. La réaction ne doit donc pas se produire dans les conditions ordinaires de la photooxydation des anthracènes parce que le pont peroxydique ne peut s'établir ni entre positions méso extrêmes, ni entre mésosommets intermédiaires.

Tous les mésoarylanthracènes, il est vrai, présentent l'enchaînement auquel vient d'être attribuée la passivité du dianthranyle ; tous pourraient, en principe, prendre la forme diyle à grand écartement des valences libres, XII, écartement qui est supposé la rendre insensible à l'oxygène. Pourtant, comme on l'a rappelé plus haut, la présence de phényles, et même de naphyles, en méso ne gêne en rien l'absorption d'oxygène, elle est même le plus souvent favorable. Il faut donc que le mésosubstituant ait lui aussi une structure méso pour devenir empêchant. On doit alors attribuer le phénomène aux propriétés des carbones méso, dont l'activité spéciale est seule capable de permettre aux valences libres de s'établir à leur maximum d'écartement.

c) Il convient de renouveler au sujet du diradical dianthranylic, XI, les observations présentées (4) à propos du diradical anthranylénique IX : elles s'appliquent au nouveau schéma comme à l'ancien et pour les mêmes raisons. La formule diyle, XI, envisagée par opposition à la formule normale, VI, a pour signification principale de spécifier la différenciation accentuée d'une paire de carbones, quant à la réactivité d'une de leurs valences, cette réactivité inaccoutumée étant comparable justement à celle de la valence libre des radicaux, tant par son origine que par ses manifestations (cf. 5). L'emploi de cette formule n'implique donc pas l'adoption d'une doctrine quelconque sur la structure véritable du diyle, ou déjà même sur son existence réelle, en tant que tautomère distinct de la forme normale : il serait prématuré de prendre position dans l'une ou dans l'autre de ces deux questions, encore fort discutées.

Par contre, nous croyons devoir émettre une hypothèse concernant le nombre possible, dans une seule molécule, de ces paires de carbones à réactivité spéciale, de type radical libre.

Nos expériences sur le dianthranyle tendraient à suggérer qu'il

ne peut pas se différencier plus d'une paire de ces carbones par molécule, ou plutôt par réseau homogène de doubles liaisons conjuguées, formant un ensemble en résonance, comme il en est pour la totalité des doubles liaisons du dianthranyle. En d'autres termes, il ne doit pas exister d'états poly-yles (tétra-yle et au delà), mais seulement des états diyles, tout au moins dans les molécules où il n'y a pas plusieurs systèmes indépendants de doubles liaisons conjuguées.

Ainsi s'explique, par exemple, le comportement singulier du pentacène qui devrait normalement avoir quatre centres d'activité chimique (état tétra-yle XIII), correspondant à sa double structure anthracénique (*), et qui, d'après Clar (6), n'en manifeste que deux (état diyle, XIV).

Par ailleurs, cette notion se rattache aux observations faites en série acyclique pour les doubles liaisons conjuguées. Selon Thiele, deux doubles liaisons, quand elles sont conjuguées, ne manifestent de propriétés additives qu'en deux points, qui sont habituellement les extrêmes. Kuhn a donné une large extension à ces vues en montrant qu'elles s'appliquaient aux chaînes multiéthyléniques (7; cf. 17).

Il semble donc s'avérer, d'une manière générale, que dans un système quelconque de doubles liaisons conjuguées, il ne puisse pas se différencier à la fois plus de deux centres d'activité chimique spéciale, du type de celle des valences libres.

Nous avons en vue des expériences destinées à vérifier certaines conséquences de cette proposition.

d) Il est instructif de mettre en parallèle avec la photooxydation une autre réaction d'addition, qui est la diènesynthèse de Diels et Alder. A la vérité, les deux sont essentiellement différentes l'une de l'autre par leurs origines, leurs modalités et leurs aboutissements; néanmoins, dans le domaine des acènes, elles ont un point de ressemblance marquée par la structure spatiale de leurs produits. Il se trouve, en effet, que l'une et l'autre aboutissent à jeter, entre les mésosommets de l'anthracène, un pont à deux atomes : deux oxygènes pour la première, V, deux carbones pour la seconde, XV. Comme il n'y a pas d'écarts considérables entre les dimensions de ces deux sortes d'atomes, pas plus qu'entre les angles de leurs valences, les deux édifices résultants ont une similitude réelle.

Nous nous sommes ainsi trouvés tout naturellement amenés à étudier la diènesynthèse dans ses analogies avec la formation des photooxydes anthracéniques. Cette étude fera l'objet d'un exposé à part. Mais nous signalerons dès maintenant que la structure dianthranylique résiste à la diènesynthèse (cf. 18) comme elle résiste à la photooxydation. Il est difficile de ne pas attribuer à ce sort commun des deux réactions une commune cause; dans ce cas, ce serait également une impossibilité d'ordre spatial qui gênerait l'addition du « phiodiène », comme elle entrave celle de l'oxygène.

Ce parallélisme entre les deux comportements offre d'autant plus

(*) Qu'existe ou non la tautomérie de liaisons envisagée par Fieser et Lothrop (19).

d'intérêt que les deux réactions sont de nature foncièrement différentes, l'une étant purement thermique et l'autre purement photochimique. C'est une nouvelle raison de penser que le rôle de la lumière dans la photooxydation est autre que de libérer simplement les valences du diradical.

e) Malgré tous les essais infructueux, la formation de diperoxydes conformes à VIII, ou des monoperoxydes correspondants, VII, ne nous paraît pas impossible en elle-même : mais ce ne peut être que dans d'autres conditions expérimentales. Ainsi, nous avons constaté, dans des expériences avec mesures manométriques, que le gaz était absorbé lentement à la lumière, peut-être aux dépens du solvant, ce qui décèle une certaine mobilisation de l'oxygène et par suite, sans doute, un début de combinaison avec l'hydrocarbure photoactivant.

Il est juste d'ajouter que la diènesynthèse, de son côté, donne une apparence semblable : comme l'ont d'ailleurs constaté plusieurs auteurs dans d'autres cas, il se produit une coloration révélatrice de l'amorce d'une union partielle entre le diène et le philodiène, mais il ne s'ensuit pas de produit d'addition stable.

Quant au bisphotooxyde, l'objectif de ce travail, bien que nous n'ayons pas pu obtenir même son intermédiaire, le monophotooxyde, nous gardons la conviction qu'il doit pouvoir être préparé. Nous pensons même que si, par un moyen quelconque direct ou indirect, on parvenait à souder en place la première molécule d'oxygène, VII, la deuxième, VIII, devrait s'introduire sans peine par la technique habituelle de formation des photooxydes.

Nous arrivons ainsi à une conclusion inverse de celle qui avait été énoncée antérieurement pour les naphtacènes (1). Dans ceux-ci, en effet, la première molécule d'oxygène devait contrarier l'entrée de la deuxième, alors que chez les dianthranyles, la première doit favoriser la pénétration de la seconde. La raison, fort simple, est que, dans les naphtacènes, le premier oxygène fixé enlève au reste de la molécule sa structure anthracénique, II, et, par suite, la possibilité de prendre l'état réactif diyle; dans les dianthranyles, au contraire, l'entrée du premier oxygène rétablit la structure anthracénique normale sur la deuxième moitié de la molécule, VII, et, par suite, rend celle-ci apte à subir la photooxydation ordinaire. C'est, également, ce que nous nous proposons de vérifier.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Dianthranyle-9.9' (VI, $R=H$) $C_{28}H_{18} = 354,14$.

Il ne semble pas que la réduction de l'anthraquinone par l'étain et l'acide chlorhydrique puisse fournir du dianthranyle, comme l'avaient annoncé Liebermann et Gimbel (8). Cette constatation a été faite par plusieurs auteurs et nous l'avons nous-mêmes vérifiée. Pour obtenir ce carbure, on doit utiliser le procédé par réduction de l'anthrone qu'ont proposé E. de Barry Barnett et M. A. Matthews (9). La seule modification que nous avons apportée à cette méthode consiste à substituer l'étain au zinc et à opérer en présence

d'acide chlorhydrique, ce qui réduit à 1 h. 30 environ — au lieu de 8 heures — la durée de l'opération.

A partir de 5 g. d'anthrone, réduits en présence de 50 cm³ d'acide acétique par 20 g. d'étain et 20 cm³ d'acide chlorhydrique, on obtient directement, par refroidissement et traitements usuels de la liqueur, 2,70 g. d'hydrocarbure. La purification est conduite en toluène, par chaud et froid. Ainsi recristallisé, le dianthranyle retient du solvant (sensiblement une molécule); il est en paillettes jaune pâle, coloration admise par les auteurs mais qui s'explique mal par sa structure. Nous l'avons obtenu incolore en le soumettant simplement à une macération dans trois parties de benzène, à froid.

La littérature fournit, pour le dianthranyle, des points de fusion très différents : environ 300° [Schulze (10), Liebermann et Gimbel (8), Eckert et Hoffmann (11), Minajew et Fedorow (12)]; 302° [Bergmann et Schuchardt (13)]; 302-304° [Schlenk et Bergmann (14)]; 308-310° [Clar (6)]; 312° [de Barry Barnett et Coodway (15)]; > 360° [de Barry Barnett et Matthews (9)].

Nous avons trouvé régulièrement, pour le carbure incolore aussi bien que pour le produit légèrement jaune, un point de fusion instantanée à 319-320° (bloc d'or).

Analyse. — Théorie pour C₂₀H₁₂ (sans solvant : C 94,88; H 5,12. — Trouvé : 94,82 et 5,09.

Essais de photooxydation. — Ils ont été effectués, en éther ou sulfure de carbone, sur des solutions à 1 g. par litre. Après départ du solvant dans le vide, le résidu est purifié par cristallisation dans le dioxane, précédée, lorsqu'elle ne réussit pas d'emblée, de différents lavages aux solvants.

Après une heure d'irradiation solaire, le dianthranyle fournit un produit brut qui présente encore une intense fluorescence violette. La cristallisation de cette substance aboutit au carbure primitif identifié par son point de fusion (319°), la fluorescence et l'examen microscopique.

Dans des expériences avec étude manométrique de l'oxygène absorbé, on a obtenu les résultats suivants après deux mois environ d'irradiation solaire :

a) En éther, absorption de 0,55 cm³ d'oxygène pour 0,025 g. de substance (théorie : 3,36 cm³ en supposant la fixation de 2 molécules O₂ pour 1 molécule de dianthranyle). Cette absorption est très lente et n'atteint, progressivement, le chiffre indiqué qu'après 16 jours d'insolation ayant comporté environ 80 heures de temps clair et 120 heures de temps couvert mais encore très actinique (avril-mai 1936).

b) En sulfure de carbone, les résultats sont analogues, si ce n'est une absorption légèrement plus forte d'oxygène : 0,95 et 1,20 cm³ dans deux expériences sur 0,025 g. de substance.

c) En benzène, l'absorption d'oxygène a été nulle en 11 jours d'insolation intense au mois de mai.

Les quantités relativement élevées d'oxygène absorbé en éther

et en sulfure de carbone donneraient à penser qu'il s'est fait des quantités notables de peroxydes dans ces deux solvants. Mais on n'a pas le moyen de le savoir, car, d'une part, les photooxydes sont tous trop sensibles à la lumière pour supporter une aussi longue insolation sans être détruits, de sorte que s'il s'en était formé un peu, on ne pourrait espérer de l'isoler; mais, d'autre part on n'a pas le droit d'attribuer à la formation d'un photooxyde la disparition partielle de l'oxygène, car nous avons constaté par ailleurs, dans des cas analogues, une oxydation catalysée du solvant, entièrement indépendante de celle du corps irradié, soit qu'elle se surajoute à cette dernière, soit qu'elle se produise seule.

Par contre, si elles laissent en doute la possibilité d'une formation lente de photooxydes mésodianthranyles, nos expériences sont très affirmatives en ce qui concerne l'objet principal de l'étude, qui est la photooxydabilité du mésodianthranyle comparée à celle des autres corps anthracéniques : elles nous permettent de conclure que la structure mésodianthranyle n'est pas photooxydable dans les mêmes conditions que la structure anthracénique simple, c'est-à-dire en un temps court, de l'ordre de une à deux heures.

Note sur l'oxydabilité photochimique propre des solvants.

Il va sans dire que, comme dans toutes nos expériences, des témoins ont été prévus dans celles-ci pour permettre de tenir compte de toute influence étrangère au phénomène étudié. Nous croyons devoir en faire spécialement mention ici pour signaler qu'aucun des trois solvants purs, mis comme témoins, n'a absorbé notablement d'oxygène pendant des irradiations aussi intenses et aussi prolongées. Pour l'éther surtout, le fait est remarquable, car l'oxydation photochimique de ce solvant est d'observation journalière pour les chimistes, plusieurs auteurs en ont même fait l'objet d'études approfondies : or, confirmant en cela d'autres observations antérieures du laboratoire, nous avons constaté une fois de plus que *l'éther pur, distillé par évaporation dans le vide, est stable à la lumière solaire même en atmosphère d'oxygène pur à la pression normale*; les oxydations ordinaires de ce corps doivent être rapportées à des impuretés, en particulier à des impuretés entraînables avec sa vapeur, ou transportées à l'état de vésicules liquides par ébullition (notre distillation est faite par évaporation superficielle, sans ébullition).

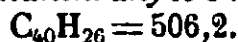
Essais de diènesynthèse. — 1° On a fait bouillir pendant une heure 1 cm³ de xylène tenant en dissolution 0,10 g. de dianthranyle et 0,10 g. d'anhydride maléique; la liqueur reste incolore, contrairement à ce qui se passe avec l'anthracène, le phénylanthracène, etc... Par refroidissement, elle abandonne le dianthranyle primitif, F. 319°.

2° On a chauffé jusqu'à fusion un mélange intime de 0,050 g. de dianthranyle et 0,200 g. d'anhydride maléique. La masse présente, au moment de sa fusion, une belle coloration rouge qui disparaît

à froid et seule une coloration jaune subsiste. Par recristallisation dans le dioxane, on récupère le carbure initial, F. 319°.

Dans les conditions indiquées, le dianthranyle ne fournit donc pas de combinaison stable avec l'anhydride maléique.

Diphényl-10.10'-dianthranyle-9.9' (VI; $R = C_6H_5$).



Ce carbure a été préparé par réduction de la phénylanthrone, selon la technique proposée par E. de Barry Barnett et J. W. Cook (16). A partir de 1,60 g. de phénylanthrone (F. 152°) et après

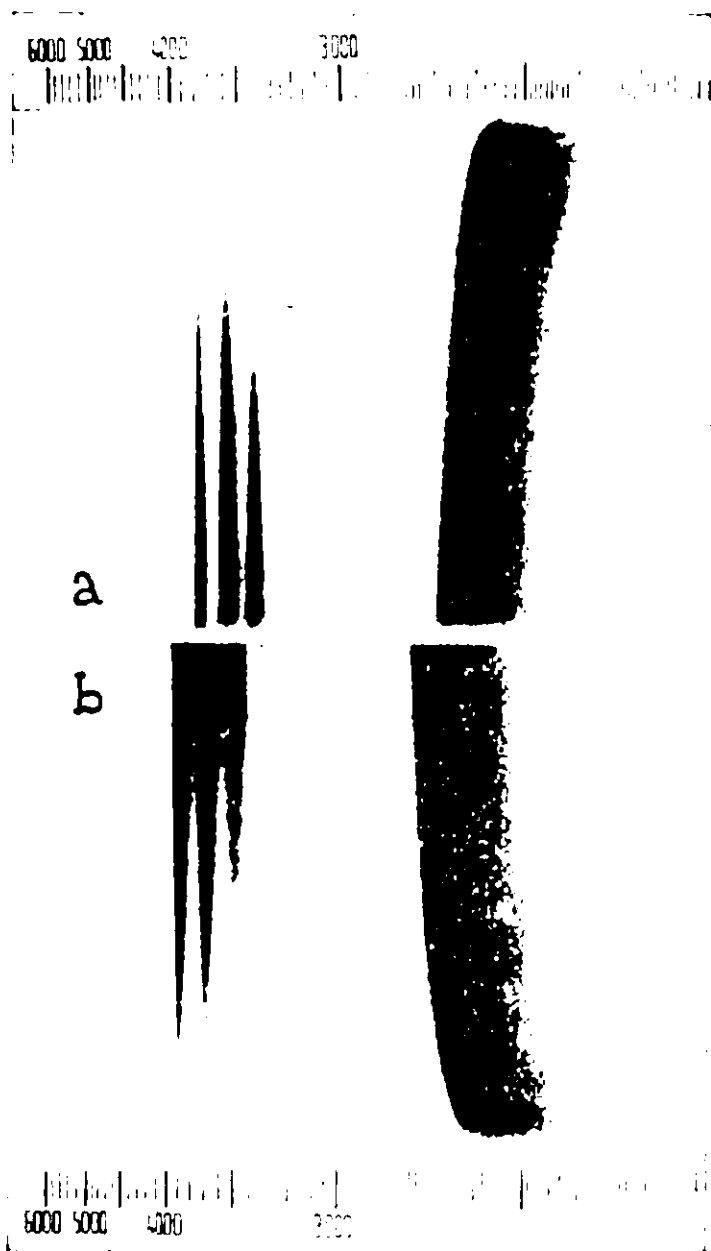


Fig. 1.

Spectres d'absorption comparés (figures de Hartley corrigées) de l'anthracène (a) et du mésodianthranyle (b). Solutions à 0,1 g. par litre dans le chloroforme.

deux cristallisations dans 30 parties de toluène, nous avons obtenu 1,30 g. de diphényldianthranyle sous forme de cristaux incolores fondant instantanément à 390-391° (bloc d'or). Aucun point de fusion n'avait été indiqué par de Barry Barnett et Cook, si ce n'est la mention $F. > 300^\circ$. Il est à noter, en outre, que, contrairement à ce qu'ont annoncé ces auteurs, le diphényldianthranyle cristallise du toluène avec deux molécules de solvant.

Analyse. — Théorie pour $C_{26}H_{20}$ (sans solvant) : C 94,82 ; H 5,18. — Trouvé : 94,63 et 5,30.

Solvatation. — Théorie pour $C_{26}H_{20} + 2 C_6H_5-CH_3$: Solvant : 26,67. — Trouvé : 26,78.

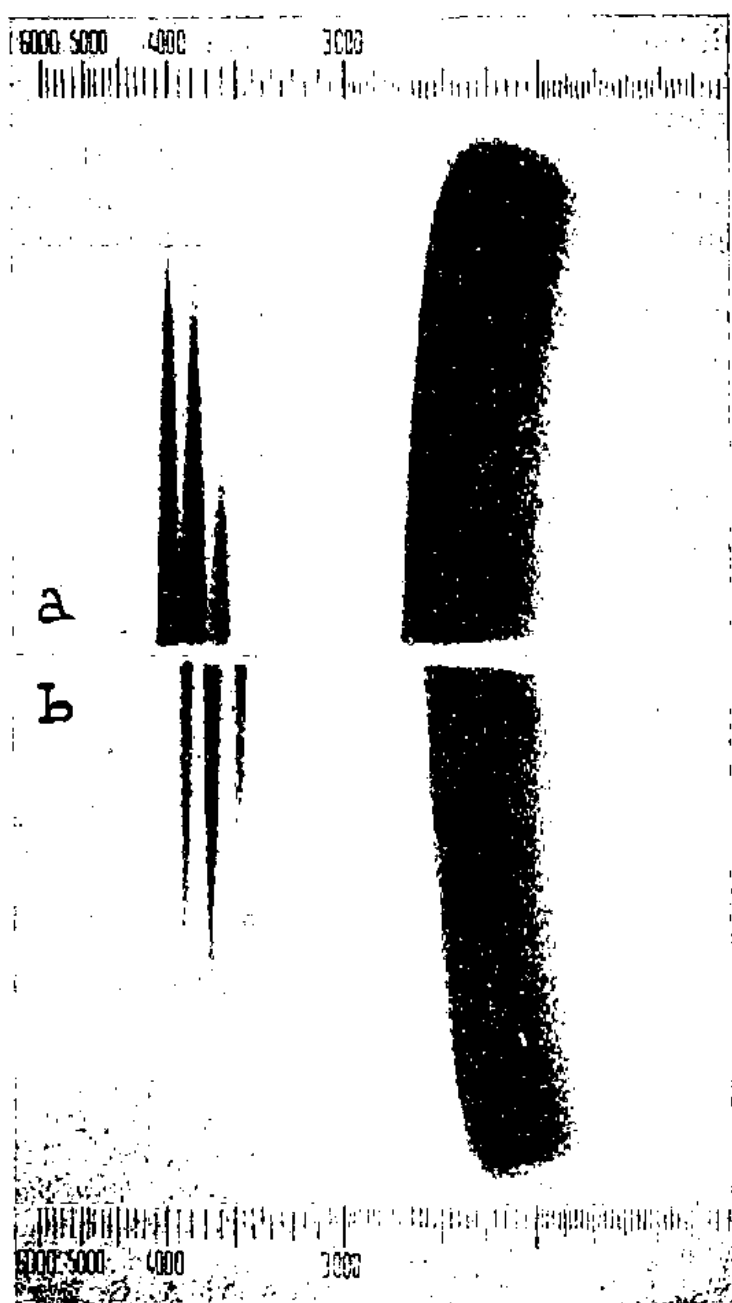


Fig. 2.

Spectres d'absorption comparés (figures de Hartley corrigées) du phénylanthracène (b) et du mésodiphényldianthranyle (a). Solutions à 0,1 g. par litre dans le chloroforme.

De même que le dianthranyle, et dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites plus haut, ni photooxyde ni combinaison avec l'anhydride maléique n'ont pu être obtenus avec le diphényldianthranyle. Dans les deux séries d'essais, le produit primitif (F. 390°) a été récupéré.

Spectres d'absorption (fig. 1 et 2).

Ils ont été enregistrés par la technique de Dufraisse et Houpillart (20), dans le chloroforme, à la concentration de 0,1 g. par litre, avec la lampe Challenge, le produit ayant été préalablement séché sous vide à 150° ou 200°.

A chacun des deux spectres de dianthranyle on a opposé, pour comparaison, celui du monoanthracène correspondant ; on a ainsi les couples : anthracène-dianthranyle (fig. 1) et phénylanthracène-diphényldianthranyle (fig. 2).

Seul était connu le spectre ultraviolet du dianthranyle (Clar, 6). Le tableau ci-dessous montre que, sauf pour la bande extrême, la concordance entre les deux repérages des bandes est satisfaisante.

Repérage des sommets des bandes (Angströms).

Mésodianthranyle :

Trouvé	3940	3720	3520	3350	3180	2600
Relevé sur la courbe de Clar (6)	3930	3700	3500	3340	3170	2520

Mésodiphényldianthranyle :

Trouvé	4050	3825	3610	3420	2630
--------------	------	------	------	------	------

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Ch. DUFRAISSE, *Soc. Chim.*, (5), 1936, 3, 1862.
- (2) Ch. DUFRAISSE et A. ETIENNE, *C. R.*, 1935, 201, 280.
- (3) Ch. DUFRAISSE et M. GÉRARD, *C. R.*, 1935, 201, 428.
- (4) Ch. DUFRAISSE et M. GÉRARD, *Soc. Chim.*, (5), 1937, 4, 2056.
- (5) Ch. DUFRAISSE, *Soc. Chim.*, 1933, 53, 837.
- (6) E. Clar, *Ber.*, 1932, 65, 503.
- (7) R. KUHN et A. WINTERSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 1928, 11, 123.
- (8) C. LIEBERMANN et A. GIMBEL, *Ber.*, 1887, 20, 1854.
- (9) E. de BARRY BARNETT et M. A. MATTHEWS, *J. Chem. Soc.*, 1923, 123, 390.
- (10) K. E. SCHULZE, *Ber.*, 1885, 18, 3034.
- (11) A. ECKERT et A. HOFFMANN, *Monatsh.*, 1915, 36, 497.
- (12) W. MINAJEW et B. FEDOROW, *Ber.*, 1929, 62, 2489.
- (13) E. BERGMANN et W. SCHUCHARDT, *An.*, 1931, 487, 246.
- (14) W. SCHLENK et E. BERGMANN, *An.*, 1928, 463, 165.
- (15) E. de BARRY BARNETT et N. F. GOODWAY, *J. Chem. Soc.*, 1929, 813.
- (16) E. de BARRY BARNETT et J. W. COOK, *J. Chem. Soc.*, 1923, 123, 2639.
- (17) Ch. PRÉVOST, *C. R.*, 1927, 184, 458.
- (18) E. de BARRY BARNETT, N. F. GOODWAY, A. G. HIGGINS et C. A. LAWRENCE, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 1224.
- (19) L. F. FISHER et W. C. LOTHROP, *Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 749.
- (20) Ch. DUFRAISSE et J. HOUPILLART, *Rev. Opt.*, 1937, 16, 321.

Paris, Collège de France, Laboratoire de Chimie Organique.

N° 73. — Essais de photooxydation dans la série du phénanthrène et dans celle du naphthalène; par MM. Charles DUFRAISSE et Robert PRIOU.

(12.1.1938.)

Ni la structure phénanthrénique ni la structure naphthalénique ne sont capables de former de photooxydes par insolation à l'état dissous. Il en est déduit des conclusions concernant les conditions structurales de la photooxydabilité.

On discute la légitimité des comparaisons entre réactions photochimiques.

On souligne le facies anormal du spectre du diphenyl-1.4-naphthalène.

Sans attendre l'achèvement des travaux sur la photooxydation des anthracènes, nous avons voulu savoir si des structures apparentées jouissaient ou non de la même propriété.

a) *Série du phénanthrène.* — L'architecture moléculaire la plus rapprochée de celle de l'anthracène, I, est assurément celle de son isomère, le phénanthrène, II. L'une et l'autre sont formées par l'accolement de trois cycles benzéniques, dont seules diffèrent les orientations. Il en résulte de multiples ressemblances dans les propriétés des deux corps, entre autres dans la chimie de leurs carbones 9 et 10, spécialement vis-à-vis des réactifs oxydants, qui donnent, dans chaque cas, la quinone-9.10. Une analogie dans les photooxydations n'apparaissait donc pas comme impossible.

Cependant, ici encore, les essais ont été négatifs; mais, à l'opposé du cas étudié dans le précédent mémoire, ce résultat n'était pas à considérer comme inattendu. On sait, en effet, que, malgré les similitudes rappelées à l'instant, de notables divergences séparent les comportements de l'anthracène et du phénanthrène, principalement en ce qui concerne les propriétés rattachées aux situations respectives des mésocarbones 9 et 10. Or, d'après les raisonnements antérieurs (1, 2, 3 et 4), la formation des photooxydes semble être essentiellement sous la dépendance de conditions structurales. Pour se lixer facilement et donner un oxyde isolable, la molécule d'oxygène doit se poser sur deux carbones d'un éloignement tel que le cycle ainsi créé soit stable, c'est-à-dire comprenne cinq ou six chaînons. Cette condition se trouve remplie avec les mésocarbones-9.10 de l'anthracène, III, mais elle ne l'est pas avec ceux du phénanthrène, où le cycle serait tétragonal, IV.

Nous ne nous sommes pas contentés, toutefois, d'essais sur le phénanthrène simple, car les mésocarbones de cet hydrocarbure, du point de vue de leur réactivité, se trouvent moins favorisés que ceux de l'anthracène. Dans ce dernier, en effet, chacun des mésocarbones est uni directement à deux noyaux aromatiques; il est même trois fois arylé, quand le substituant R est également aromatique, I. Dans le phénanthrène, par contre, les carbones méso ne sont directement liés qu'à un seul noyau, et ils ne peuvent être que deux fois arylés

au maximum, quand le substituant R est aromatique. Si l'on suppose maintenant, par analogie avec les dérivés des arylméthanes, que les substituants arylés sont une cause de réactivité pour les carbones qui les portent, on doit penser que les mésocarbones du phénanthrène sont en état d'infériorité par rapport à ceux de l'anthracène pour la photooxydation. L'équilibre n'est rétabli en faveur des premiers que s'ils sont chargés d'un aryle chacun. Aussi nous a-t-il paru nécessaire d'essayer le diphényl-9.10-phénanthrène, II ($R=C_6H_5$), dont la photooxydabilité aurait dû être comparable à celle de l'anthracène simple, s'il n'intervenait dans le phénomène que la réactivité des mésocarbones.

Les expériences, effectuées à la lumière solaire, ont été entièrement négatives, même après des expositions prolongées pendant six jours par grand soleil de mai (*), alors que la structure anthracénique manifeste une oxydation nette en quelques minutes dans les mêmes conditions. On a vérifié, en particulier, par des épreuves avec mesures manométriques, qu'il n'y avait aucun mouvement chimique de l'oxygène pendant l'irradiation, pour le cas où le photooxyde cherché, trop instable, se dissocierait pendant la concentration des solutions, ou même seulement par retour à l'obscurité. A la limite de précision de ce genre de mesures, il n'y a pas eu plus de variations de pression dans les récipients contenant les solutions de diphénylphénanthrène que dans les témoins avec le solvant seul. Par ailleurs, on n'a pas manqué de vérifier que le corps n'était pas transformé par irradiation : après six jours, on a retrouvé le le diphénylphénanthrène pratiquement inaltéré. Il n'y a donc pas d'indice que la structure phénanthrénique soit photooxydable.

Ce résultat souligne l'importance primordiale de la structure du substrat pour réussir le greffage de la molécule d'oxygène : il confirme nos considérations antérieures sur le sujet (1, 2, 3, 4). La formation des photooxydes obéit en partie aux lois ordinaires de formation des cycles, ou lois de la moindre tension. Ainsi s'explique pourquoi le photooxyphénanthrène, IV, ne prend pas naissance dans les mêmes conditions que le photooxyanthracène, III : le premier comporte un cycle tétragonal, trop tendu, tandis que le second présente un système bicyclique, hexagonal, de haute stabilité.

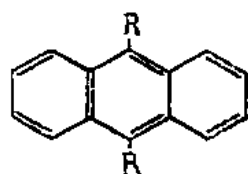
Il doit en être de même, remarquons-le accessoirement, pour les corps éthyléniques, V, dont le photooxyde éventuel aurait la formule VI, c'est-à-dire la même structure que la partie peroxydique du photooxyphénanthrène hypothétique, IV. D'après les développements ci-dessus, les corps éthyléniques ordinaires seront encore moins favorisés que les phénanthrènes vis-à-vis de la photooxydation : par suite, ils ont encore moins de chance de former les photooxydes correspondants.

Sans doute connaît-on des peroxydes d'éthylène, formé eux aussi par absorption d'oxygène libre, réaction même qui, pour plus d'analogie encore, est activée par la lumière. A ces peroxydes on a juste-

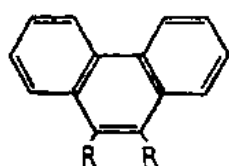
(*) Il est superflu de dépasser beaucoup cette durée d'irradiation à cause du dépôt de résines brunes que donne le sulfure de carbone à la lumière.

ment attribué bien souvent la constitution VI (cf. Staudinger, diverses publications, entre autres : 5). Néanmoins, selon toute probabilité, les peroxydes éthyléniques sont des composés différents des photooxydes, en raison même de la facilité avec laquelle ils se forment sans lumière, cet agent n'ayant qu'un rôle accessoire d'accélérateur. Les vrais photooxydes éthyléniques, s'ils sont susceptibles d'existence, sont assurément plus difficiles à produire et, par suite, ne doivent pas avoir la même constitution. C'est peut-être à eux qu'il conviendrait de réserver la formule VI, la formule VII étant celle des peroxydes ordinaires, formés par autoxydation simplement thermique et non pas photochimique.

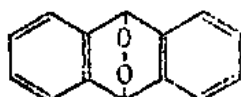
Reprenons enfin, pour terminer, le singulier parallèle déjà ébauché (4) entre la photooxydation et la diènesynthèse de Diels et Alder, pour noter qu'ici encore les deux réactions font défaut simultanément [cf. Clar (6) et nos propres essais; voir aussi Bermann (25)], la même raison d'ordre structural les entravant l'une et l'autre de semblables manières.



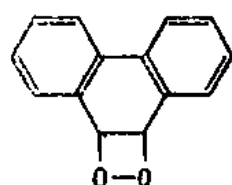
I



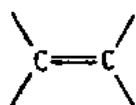
II



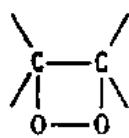
III



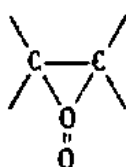
IV



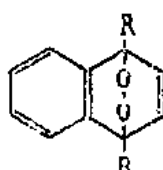
V



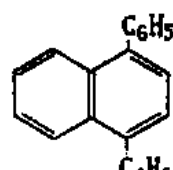
VI



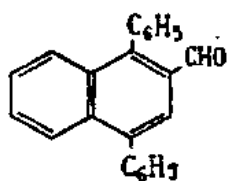
VII



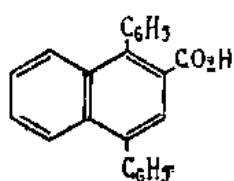
VIII



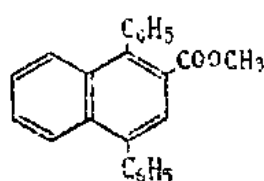
IX



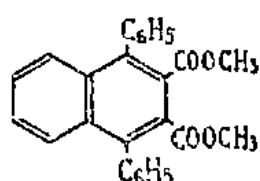
X



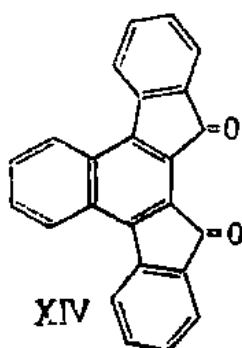
XI



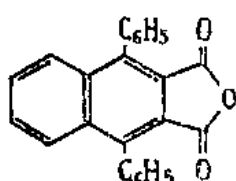
XII



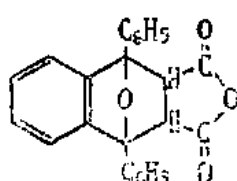
XIII



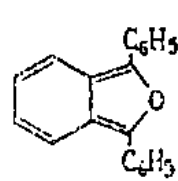
XIV



XV



XVI



XVII

b) *Série du naphthalène.* — Les essais dans la série du naphthalène représentent la suite obligatoire des travaux antérieurs dans les

séries benzologues. Après avoir reconnu la photooxydabilité des structures naphtacéniques et anthracéniques, il s'imposait d'étudier la structure naphthalénique.

Dans le naphthalène, les carbones les mieux partagés pour la réactivité sont ceux des sommets α , qui se trouvent être arylés par leur contiguité avec l'autre noyau. Néanmoins, ils ne seraient pas en meilleure posture que les mésocarbones du phénanthrène, s'ils n'avaient pas la supériorité de se trouver à l'écartement réglementaire pour former l'enchaînement peroxydique stable, VIII. On sait, par ailleurs, que le tétrahydronaphthalène absorbe facilement l'oxygène en donnant l'un des rares peroxydes d'autoxydation bien définis et cristallisés que l'on connaisse (7, 8, 9), mis à part les peroxydes des radicaux libres, ceux des énols de Kohler et les photooxydes. Ce fait semblant marquer une certaine affinité de la structure naphthalénique pour l'oxygène, on pouvait espérer que tout au moins le diphenyl-1.4-naphthalène, IX, avec ses deux carbones 1 et 4 activés chacun par un substituant arylé, serait plus apte que le diphenylphénanthrène à fixer et à retenir la molécule d'oxygène.

Mais, pas plus que les précédents, ces essais n'ont abouti.

Après une exposition de plusieurs semaines, la quantité d'oxygène absorbé était très faible. Elle a un peu augmenté par la suite, mais la solution était tellement altérée que tout porte à soupçonner une photooxydation banale des produits de l'altération. Au reste, le photooxyde, s'il s'en était un peu formé, n'aurait sûrement pas résisté à une irradiation aussi prolongée : il n'y a lieu de tenir compte que de l'oxydation du début : or, celle-ci s'est montrée négligeable.

Il est à souligner que le diphenyl-1.4-naphthalène a un spectre anormal (*fig. 2*), en ce sens que la structure ondulée caractéristique des divers termes benzologues (benzène, naphthalène, anthracène, naphtacène) a disparu pour faire place à une large bande unique, sans dentelures. Cette particularité semble indiquer un changement de configuration du squelette naphthalénique par introduction des deux phényles. Ce phénomène, que ne manifestent pas l'anthracène, ni le naphtacène, est dû sans doute à un changement d'orientation des doubles liaisons, d'où résulte entre elles un état spécial de résonance, différent de celui des autres hydrocarbures aromatiques.

En même temps que le diphenylnaphthalène, on a soumis aux essais plusieurs de ses dérivés qui ne se sont pas montrés plus oxydables. Ce sont : un aldéhyde, X, un monoacide, XI, son ester méthylique, XII, un diester de diacide, XIII, une sorte de difluorénone dérivée de ce diacide par double cyclisation, XIV, et enfin l'anhydride du même diacide, ou anhydride diphenyl-1.4-naphthalenedicarboxylique-2.3, XV.

Parmi ces corps, on notera l'aldéhyde, X, qui avait pourtant une double raison de s'oxyder et dont la fonction oxydable s'est trouvée au contraire protégée de manière inattendue. On notera aussi le corps hautement cyclisé, XIV, que sa complexité n'a pas rendu plus sensible. Enfin, et surtout, on remarquera l'anhydride, XV. Ce der-

nier composé est peut-être le plus étonnant par son inertie, car sa structure le rapproche du mésodiphénylanthracène, le type des corps photooxydables. Il contient, en effet, trois cycles accolés en ligne, d'où résultent pour les sommets 1-4 des sortes de position méso ; de plus, ses doubles liaisons sont exactement en même nombre que celle du dipbénylanthracène (en comptant les liaisons carbonyles : $>C=O$) et elles forment de même un réseau en conjugaison homogène. Ce ne sont donc, individuellement, ni l'écartement adéquat des carbones photosensibles, ni le nombre des cycles qui les encadrent, ni le nombre des doubles liaisons, ni la conjugaison de celles-ci, qui rendent possible la photooxydation, et ce n'est pas davantage la réunion de ces divers facteurs dans la même molécule ; seule la structure anthracénique vraie semble jusqu'ici apte à former les photooxydes.

Remarquons à ce sujet que les différences de propriétés additives, qui viennent d'être constatées pour la photooxydation entre les structures anthracéniques et naphthaléniques, se retrouvent également pour l'addition de sodium. Alors que l'anthracène fixe facilement deux atomes de ce métal, le naphthalène n'en fixe que difficilement un atome, et d'ailleurs en une combinaison extraordinairement fragile (23).

c) *Remarques générales sur les comparaisons de photooxydabilités.* — Une réserve générale doit être faite sur les conclusions à tirer des expériences de photooxydation, quand elles ont pour objet de comparer les photooxydabilités de composés distincts. Une telle comparaison pêche nécessairement, quelles que soient les précautions expérimentales. Son plus grand défaut réside dans l'inégalité des lumières absorbées, inégalité qui tient à la fois aux différences de pouvoirs absorbants des corps, à la variation de ces différences avec la longueur d'onde, ainsi qu'aux irrégularités de répartition dans le spectre de l'intensité, soit par le fait de la source, soit par le fait du solvant. Le plus grave inconvénient de ce défaut-là est d'être à peu près sans remède, car dès qu'existera le moindre écart entre les caractéristiques spectrales de deux corps, des irradiations rigoureusement identiques ne seront pas réalisables : il y aura différence de qualités soit entre les photons absorbés, soit entre les réceptivités des molécules absorbantes.

Certes, quand il ne s'agissait, comme dans le mémoire précédent, que de confronter deux corps à données spectrales aussi voisines que celles de l'anthracène et celles du mésodianthranyle, il était légitime de ne pas tenir compte de leurs minuscules différences. Mais ce cas est tout à fait exceptionnel ; habituellement, les inégalités sont plus accentuées et ne peuvent plus être considérées comme négligeables. Ainsi en sera-t-il entre des corps comme l'anthracène et le phénanthrène, ou, plus encore, le diphénylnaphthalène, dont les spectres diffèrent considérablement, non seulement par le profil de leurs systèmes de bandes, mais aussi par les places de celles-ci dans l'échelle des fréquences, surtout quand on utilise comme source le soleil et comme solvant le sulfure de carbone qui ont leur effet maximum sur la variation des intensités d'irradiation justement dans la région intéressante pour les trois corps. On pourrait,

certes, corriger en partie ce vice en égalisant les énergies effectivement absorbées. Mais ce palliatif aurait peu d'intérêt, même du point de vue théorique, car pour le réaliser on devrait bouleverser les conditions de la réaction. En particulier, il faudrait changer le solvant, dont l'influence est primordiale comme nous l'avons établi (3) ; il faudrait, en outre, recourir à un rayonnement de pins grande fréquence, donc exerçant une action plus accentuée sur la structure interne de la molécule d'oxygène et pouvant aller jusqu'à la production d'ozone, ce qui changerait la nature de la combinaison. De telles complications s'avèrent donc inutiles, car elles n'améliorent pas les possibilités de comparaison.

Aussi, quand nous rapprochons les expériences sur le phénanthrène ou le naphthalène de celles sur l'anthracène, nous gardons-nous bien de conclure à autre chose qu'à une différence d'oxydabilités *sous les mêmes conditions extérieures d'éclairement*. Mais nous n'en déduisons pas que le phénanthrène ou le naphthalène ne puissent pas être oxydés par un rayonnement de plus grande fréquence. Toutefois, ce serait un phénomène d'un autre ordre, qui n'a pas à être envisagé ici. L'essentiel, pour justifier nos conclusions, est que la lumière utilisée ne soit pas à considérer comme insuffisamment actinique vis-à-vis de l'autoxydation, bien qu'elle ne corresponde pas au plus fort pouvoir absorbant de chacune des matières soumises à l'essai. Or cette lumière, qui est la lumière solaire, est sûrement assez active, puisque, d'une part, elle engendre les photooxydes anthracéniques, et que, d'autre part, elle est capable d'agir sur des corps peu absorbants, comme tant de corps éthyléniques dont l'autoxydation est énergiquement photoactivée.

Très suggestives à cet égard sont les figures 4 et 5, où sont représentées, comparativement à celles du diphenylphénanthrène et du diphenylnaphtalène, les absorptions produites, pour les mêmes concentrations, par un corps éthylénique bicyclique, le pinène, et par le tétrahydronaphtalène. Ces deux derniers composés sont de beaucoup les moins absorbants, le pinène apparaît même comme complètement transparent dans les conditions où l'on a fait l'enregistrement ; malgré cela, leur autoxydation est bien plus sensible à l'action de la lumière que celle des deux autres. En somme, l'absorption non sélective de la lumière peut être aussi efficace que l'absorption sélective dans la région d'une bande.

Au reste, il existe déjà un grand décalage entre les spectres des naphtacènes et des anthracènes, les deux classes de corps reconnus aptes à former les photooxydes. Les premiers, qui absorbent jusqu'au milieu du visible, sont largement plus favorisés, dans leur insolation, que les seconds, dont l'absorption sélective est refoulée dans l'ultraviolet : pourtant certains anthracènes, comme le dérivé mésodiméthoxylé (10), sont plus intensément photooxydables au soleil que les naphtacènes connus.

Ajoutons enfin, pour le cas spécial du phénanthrène, que ce corps possède un système de bandes multiples justement dans la même région que l'anthracène. Il est vrai que ces bandes sont assez faibles pour avoir échappé souvent ; nous les avons retrouvées, après plusieurs auteurs, et leur existence suffit à rendre moins disparate le

rapprochement avec le comportement photochimique de l'anthracène.

Tout ceci prouve que, pour les corps à spectres très différents, non seulement des irradiations identiques sont impossibles, mais même que des photoactivations strictement comparables sont actuellement irréalisables et resteront telles aussi longtemps que l'on ne connaîtra pas mieux les rapports entre l'absorption de la lumière et son influence sur la réactivité des molécules.

Mais il ressort aussi de cette discussion que les comparaisons de photooxydations, à *lumière extérieure égale*, ne sont pas dénuées de signification pour les mêmes corps à spectres inégaux : il suffit de ne pas perdre de vue, dans les raisonnements, les inégalités des énergies lumineuses qui entrent en jeu, et les réserves qu'elles imposent pour les conclusions.

d) Conclusions. — La résistance à la photooxydation solaire, que manifestent les structures phénanthrénique et naphthalénique, apporte de nouveaux renseignements sur les possibilités de formation des photooxydes. La passivité des phénanthrènes fait ressortir l'importance d'un écartement mutuel déterminé des carbones photosensibles, celle des diphénylnaphtalènes l'insuffisance de cette condition purement géométrique de structure. L'exemple de l'anhydride diphénylnaphtalènedicarboxylique, XV, montre même que la photooxydabilité exige, pour apparaître, un agencement interne répondant à un type étroitement défini.

Sur ces conclusions plane encore, il est vrai, l'incertitude provenant des inégalités des pouvoirs absorbants des structures envisagées, vis-à-vis d'une lumière aussi irrégulièrement répartie dans le spectre que la lumière solaire, les structures trouvées inactives étant précisément les moins favorisées vis-à-vis du rayonnement activant. On ne pourrait essayer de lever le doute sur ce point que par des expériences fort difficiles à réaliser et plus délicates encore à interpréter, parce qu'elles requièrent la mise en œuvre d'un rayonnement de grande fréquence dont les effets chimiques ne sont nullement comparables à ceux de la lumière solaire et, par suite, sont causes de perturbations supplémentaires.

Il n'en reste pas moins acquise une notion explicite sur cette intervention de la lumière dans l'absorption de l'oxygène : un rayonnement éloigné des fréquences correspondant aux grands pouvoirs absorbants des molécules, c'est-à-dire n'arrivant pas jusqu'aux bandes principales d'absorption, est capable d'accélérer l'autoxydation ordinaire, mais inapte à déclancher les processus d'oxydation qui aboutissent aux oxydes dissociables, processus auxquels nous réservons le nom de « photooxydation ». C'est ce que l'on constate pour tant d'oléfines à autoxydation photoactivable, comparées aux phénanthrènes stables à la lumière bien que leurs bandes soient moins lointaines dans l'ultraviolet. C'est ce que montre mieux encore la comparaison des comportements de deux dérivés du naphthalène, dont l'oxydation à l'air est photoactivée pour l'un, le tétrahydrure, alors qu'elle n'est pas influencée pour l'autre, le dérivé diphénylé, celui qui renferme pourtant la struc-

ture la plus apte à capturer l'oxygène, en même temps que la plus apte à recevoir l'énergie lumineuse.

Il y a là, au moins, la preuve que la formation des photooxydes est un phénomène tout à fait différent de l'autoxydation photoaccélérée, ordinaire, de nombreux corps non saturés.

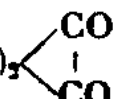
PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Phénanthrène ($C_{14}H_{10}$). — La technique utilisée pour la préparation de ce corps fera l'objet d'une note à part.

Diphényl-9.10-phénanthrène ($C_{26}H_{18}$), II ($R=C_6H_5$) — Afin d'éviter les doutes sur la constitution réelle de l'hydrocarbure soumis aux essais, on l'a préparé par deux méthodes assez différentes l'une de l'autre pour se recouper mutuellement.

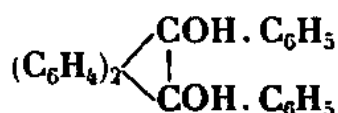
1^{re} Méthode. *Cyclisation du dichlorure de tétraphényléthylène* (C_6H_5)₂CCl-CCl(C_6H_5)₂. — On a suivi la technique de Schoepfle (11) : le corps obtenu fondait instantanément (bloc Maquenne) à 237-338°.

Le dichlorure de tétraphényléthylène provenait du doublement du diphenyldichlorométhane (C_6H_5)₂CCl₂ par Na I, suivant le procédé de Finkelstein (12).

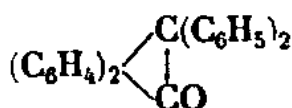
2^e Méthode. *Phénylation de la phénanthrènequinone* (C_6H_4)₂ 

Cette méthode est commode, mais elle avait ici l'inconvénient de comporter des transpositions internes qui, bien que très régulières, n'étaient pas sans suggérer quelque méfiance sur la structure du produit final. C'est pourquoi on avait éprouvé le besoin d'en contrôler le résultat par une autre méthode.

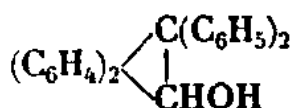
La phénylation de la phénanthrènequinone a été effectuée d'après les indications d'Acree (13). Le diquinol formé,



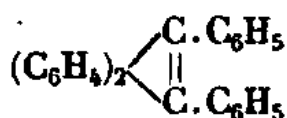
est un pinacol, le diphenylènediphenylpinacol, qui subit la transposition pinacolique normale (13) en donnant la pinacolone correspondante, ou diphenyl-9.9-phénanthrone-10,



Cette cétone a été réduite en diphenyl-9.10-phénanthranol-10,



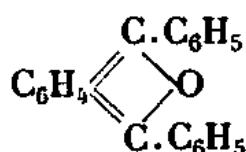
au moyen de l'iodure d'isopropylmagnésium (Bachmann, 14). Le passage au diphenyl-9.10-phénanthrène,



a lieu par déshydratation, avec l'iode comme catalyseur, et transposition rétropinacologique ordinaire, qui répartit à nouveau les deux phényles sur les sommets 9 et 10 (Bachmann, 14). Le produit fond instantanément à 237° comme celui de la première méthode.

Nous avons essayé sans succès de réduire directement le diquinol par le procédé en usage pour les diquinols anthracéniques.

Aldéhyde diphenyl-1.4-naphtoïque-2 ($\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}$), X. — Ce corps (fus. instantanée 146-147°) a été obtenu par condensation diénique de l'acroléine avec l' α,γ -diphénylisobenzofuran,



XVII, réaction décrite par R. Weiss et A. Abeles (15) ; le rendement a été de l'ordre de 70 0/0.

Acide diphenyl-1.4-naphtoïque-2 ($\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_2$), XI. — Il se forme (15) par oxydation permanganique du précédent (rendement 70 0/0), et fond instantanément à 226-227° (223-225° d'après Weiss et Abeles).

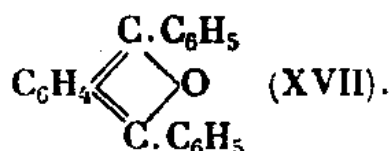
Ester méthylique de l'acide diphenyl-1.4-naphtoïque-2 ($\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2$), XII. — Il a été préparé au moyen du diazométhane sur la solution étherée de l'acide (rendement 70 0/0) ; il fond instantanément à 162-163° (163-165° d'après Weiss et Abeles).

Ester diméthylique de l'acide diphenyl-1.4-naphtalène-dicarboxylique-2.3 ($\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_4$), XIII. — Ce décomposé, non décrit, a été préparé comme le précédent, l'acide correspondant provenant lui-même de l'hydrolyse alcaline de son anhydride, XV. Il fond instantanément à 202-203°.

Analyse. — C 79,00 ; H 5,15. Théorie : 78,75 et 5,08.

Dibenzoylène-1.2.4.3-naphtalène ($\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{O}_2$), XIV. — Cette dicétone résulte (15) d'une double cyclisation produite par l'acide sulfurique concentré sur l'anhydride diphenyl-1.4-dicarboxylique-2.3, XV : rendement 55 0/0. Les cristaux, qui sont rouges, fondent instantanément à 305-306° (295-297°, non corr. d'après Weiss et Abeles).

Anhydride diphenyl-1.4-naphtalènedicarboxylique-2.3 ($\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_3$), XV. — Il provient (15) de la déshydratation, par HCl méthylique, de l'anhydride époxy-1.4-diphenyl-1.4-tétrahydro-1.2.3.4-naphtalènedicarboxylique-2.3, XVI. Celui-ci provient à son tour de l'addition diénique (15) d'anhydride maléique à l' α,γ -diphénylisobenzofuran,



De Barry Barnett (16) avait émis l'hypothèse, sans d'ailleurs l'adop-

ter, que l'addition diénique pouvait avoir lieu sur les sommets 2 et 5 du benzocycle, tout aussi bien que sur les sommets α et γ du cycle furanique. Le benzocycle, en effet, se rattache à la structure du cyclohexadiène, à cause de son enchaînement orthoquinonique avec le cycle pentagonal: il peut donc être considéré comme un diène aussi apte à la synthèse de Diels et Alder que le système furanique contigu.

Il est important d'écarter définitivement cette hypothèse par des raisons plus décisives que celles de l'auteur, car il en résulterait un doute pour la constitution de tous les dérivés du naphthalène envisagés dans le présent mémoire.

Si le benzocycle du benzofuran convenait à la diènesynthèse, le benzothiofène correspondant (S à la place de O) n'aurait pas de raison de ne pas la donner. Or, nous avons montré (17) qu'il ne la donnait pas, pas plus que le thiofène simple (18); nous avons même utilisé la diènesynthèse pour séparer quantitativement un mélange de diphénylisobenzofuran et de diphénylisobenzothiofène. Nous pensons qu'il y a là une preuve directe que la réaction porte exclusivement sur l'hétérocycle.

Un autre argument plus formel encore, et déjà discuté (24), est la production du diphényl-1.4-naphthalène à partir des deux produits de synthèse diénique, issus respectivement de l'addition d'acroléine et d'anhydride maléique (voir ci-dessous).

Diphényl-1.4-naphthalène ($C_{22}H_{16}$), IX. — Weiss et Abeles (15) ont préparé cet hydrocarbure par décarboxylation de l'acide diphényl-1.4-naphthoïque-2, XI. Nous en avons obtenu par ce procédé, mais le rendement était mauvais, et, de plus, le produit était souillé de phénylbenzofluorénone provenant de la cyclisation par soudure du carboxyle au phényle voisin.

Nous avons réussi à en obtenir bien plus commodément à partir de l'anhydride, XVI, par une méthode qui a fait l'objet d'une description séparée (24).

Enfin, comme la structure du produit ayant l'une ou l'autre de ces deux origines dépendait du mode d'addition du philodiène dans les diènesynthèses qui engendrent les matières premières, nous sommes partis d'une substance obtenue par un autre genre de synthèse, la diphényl-9.10-naphtacènequinone-11.12 (19, 20). Soumis à la fusion alcaline, ce composé se scinde, comme l'ont montré Allen et Gilman (21) en acide benzoïque et acide diphényl-1.4-naphthoïque-2, lequel se décarboxyle partiellement dans les conditions mêmes où il se forme en donnant le diphényl-1.4-naphthalène.

L'identité des produits de ces trois origines a été contrôlée non seulement par l'épreuve de fusion (135-136° au bloc), mais également par comparaison des spectres ultraviolets.

Spectres d'absorption.

Ils ont été enregistrés par la technique de Dufraisse et Houpillart (22), avec une solution chloroformique à 0,1 ou 0,5 g. par litre et éclairage par la lampe Challenge.

Phénanthrène. — Son spectre fera l'objet d'une description à part.

Diphényl-9.10-phénanthrène (fig. 1). — Il n'y a pas, dans la littérature, de données correspondant à ce spectre. Les sommets des bandes que l'on y voit se trouvent respectivement à 3550, 3370, 3050, 2900, 2810, 2720 et 2610 Å.

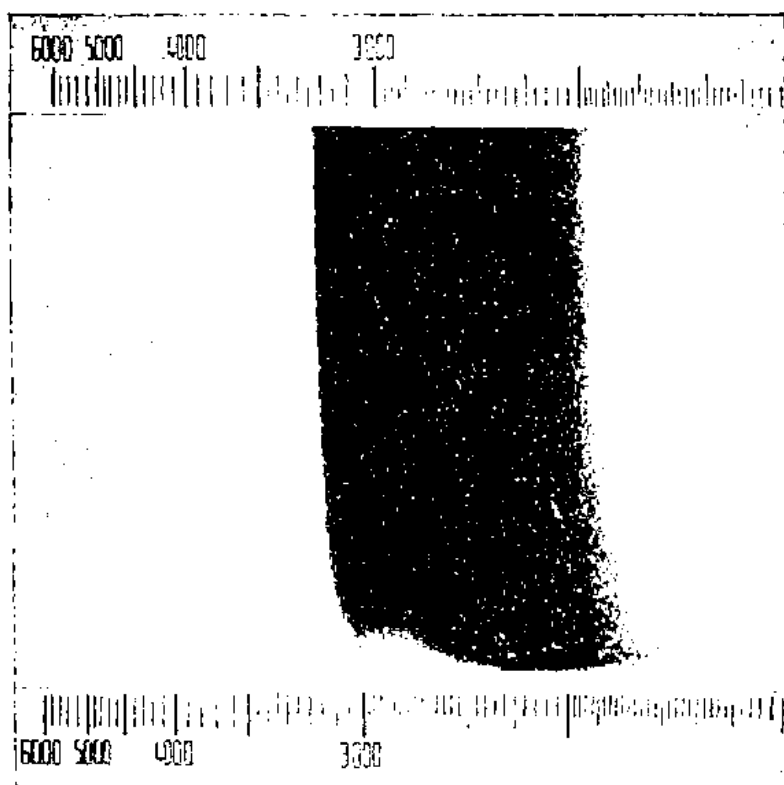


Fig. 1.

Spectre d'absorption (figure de Hartley corrigée) du diphényl-9.10-phénanthrène.
Solution 0,3 g. par litre dans le chloroforme.

Diphényl-1.4-naphtalène (fig. 2). — Ce spectre n'a pas encore été décrit, lui non plus. Pour une concentration de 0,1 g. par litre, il ne laisse apparaître dans le moyen ultraviolet qu'une seule bande large dont le sommet se trouve aux environs de 3050 Å.

Pour mieux montrer la structure franchement anormale de ce spectre, on lui a opposé celui du naphtalène non substitué, pris à la même concentration et dans les mêmes conditions. L'ensemble de la région absorbante forme, dans les deux, une large bande dont la position moyenne est bien celle que fait prévoir la présence ou l'absence des deux phényles, mais l'introduction de ces phényles a fondu complètement la structure dentelée de la bande du naphtalène, structure caractéristique des benzologues : benzène, naphtalène, anthracène, naphtacène.

Il semble résulter de là que le diphénylnaphtalène a une constitution différente de celle du naphtalène, et ceci est une anomalie, car rien de tel n'a été constaté chez d'autres phénylbenzologues, comme mono et diphénylanthracènes, ou polyarylnaphtacènes, dont les spectres ont les mêmes ondulations que les hydrocarbures non phénylés.

La différence de constitution entre le naphthalène et son dérivé 1.4-diphénylé doit, sans doute, tenir simplement à des orientations dissemblables des doubles liaisons, d'où résulte entre elles un état particulier de résonance.

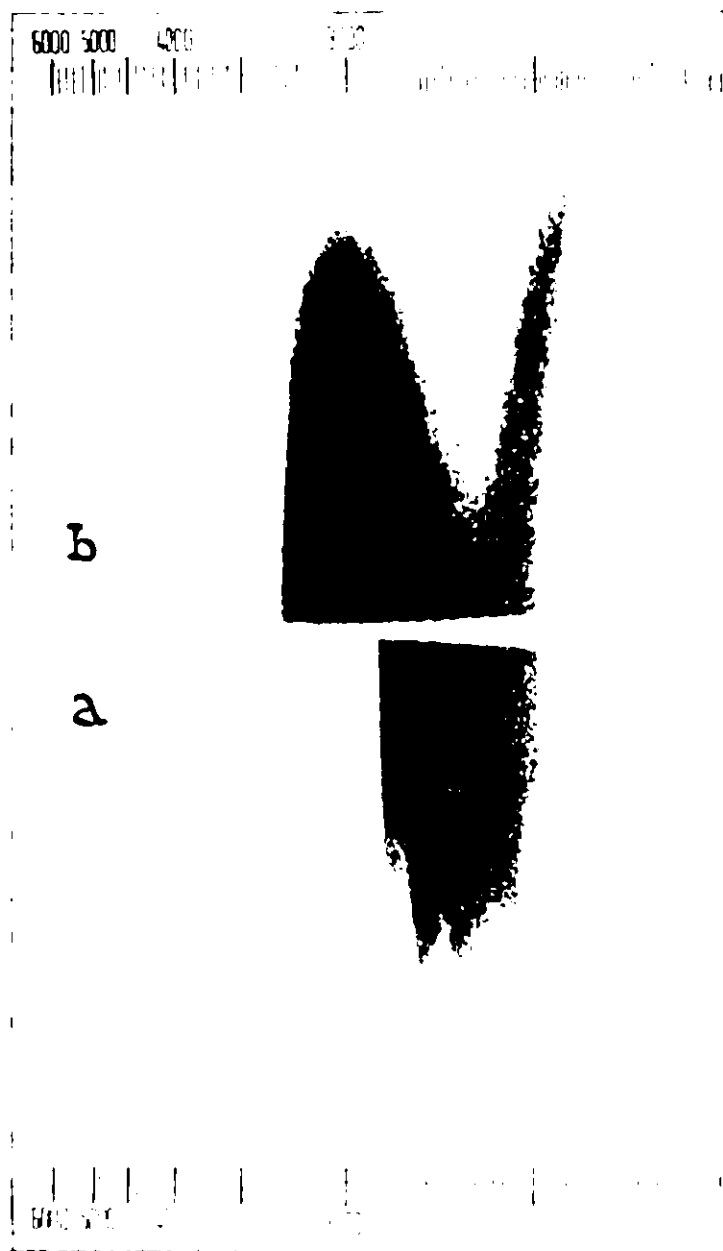


Fig. 2.

Spectres d'absorption comparés (figures de Hartley corrigées) du naphthalène (a) et du diphényl-1.4-naphthalène (b). Solutions 0,1 g. par litre dans le chloroforme.

Ester diméthylque de l'acide diphényl-1.4-naphthalènedicarboxylique-2.3 (fig. 3 a). — Ce spectre n'a pas encore été décrit; il comporte dans l'ultraviolet moyen une bande peu accentuée dont le sommet est à 3350 Å, une bande large vers 2960 Å et une forte bande dans l'ultraviolet plus lointain.

Anhydride de l'acide diphényl-1.4-dicarboxylique-2.3 (fig. 3 b).

— Ce spectre, non décrit, comporte un groupe de trois bandes dans

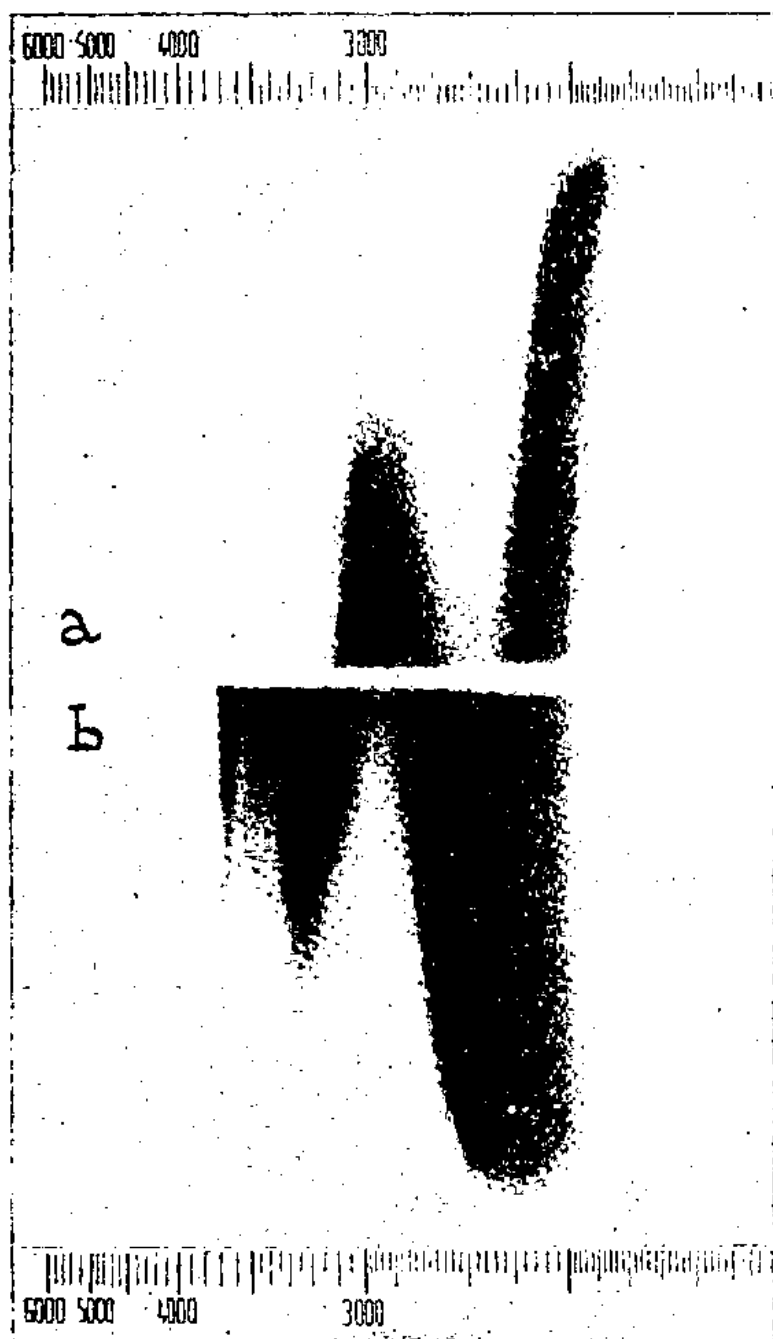


Fig. 3.

Spectres d'absorption comparés (figures de Hartley corrigées) de l'ester diméthylque de l'acide diphényl-1.4-naphtalenedicarboxylique-2.3 (a) et de l'anhydride du même acide (b). Solutions 0,1 g. par litre dans le chloroforme.

le moyen ultraviolet à 3680, 3480 et 3250 Å ; il a, en outre, une large bande dont le sommet se trouve vers 2650 Å.

Pinène et tétrahydronaphtalène (fig. 4 et 5). — Enregistrements destinés à montrer que ces corps sont moins absorbants que le diphénylphénanthrène et le diphénylnaphtalène : aux dilutions essayées, le pinène s'est comporté comme parfaitement transparent pour l'ultraviolet moyen et n'a pas donné d'enregistrement.

Autoxydation à la lumière du pinène et du tétrahydronaphtalène.

— On expose simultanément à la lumière dans des tubes munis, chacun, d'un manomètre à mercure, le pinène et le tétrahydronaphtalène sur lesquels ont été prélevés les échantillons pour la détermination des spectres (*fig. 4 et 5*). On dispose deux tubes de chaque subs-

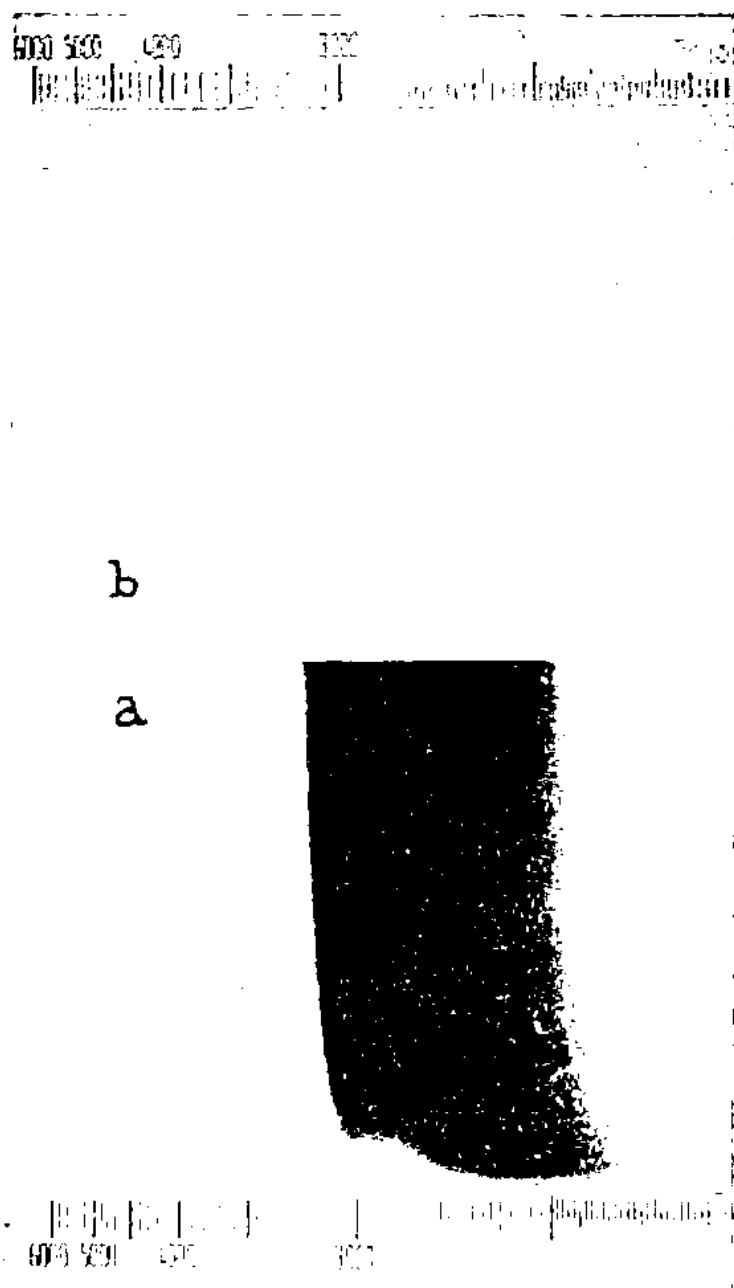


Fig. 4.

Spectres d'absorption comparés (figures de Hartley corrigées) du diphényl-9.10-phénanthrène (a) et du pinène (b) celui de ce dernier n'a pas marqué sur l'enregistrement. Solutions à 0,5 g. par litre dans le chloroforme.

tance, mais l'un est recouvert de fort papier noir. Après quelques heures d'insolation par temps de novembre, dans les deux tubes non protégés, tout l'oxygène disponible a été absorbé, tandis que, dans les tubes protégés contre la lumière par du papier noir, le niveau du mercure n'a sensiblement pas varié.

La lumière solaire a donc une action accélératrice considérable sur l'autoxydation du pinène et du tétrahydronaphtalène.

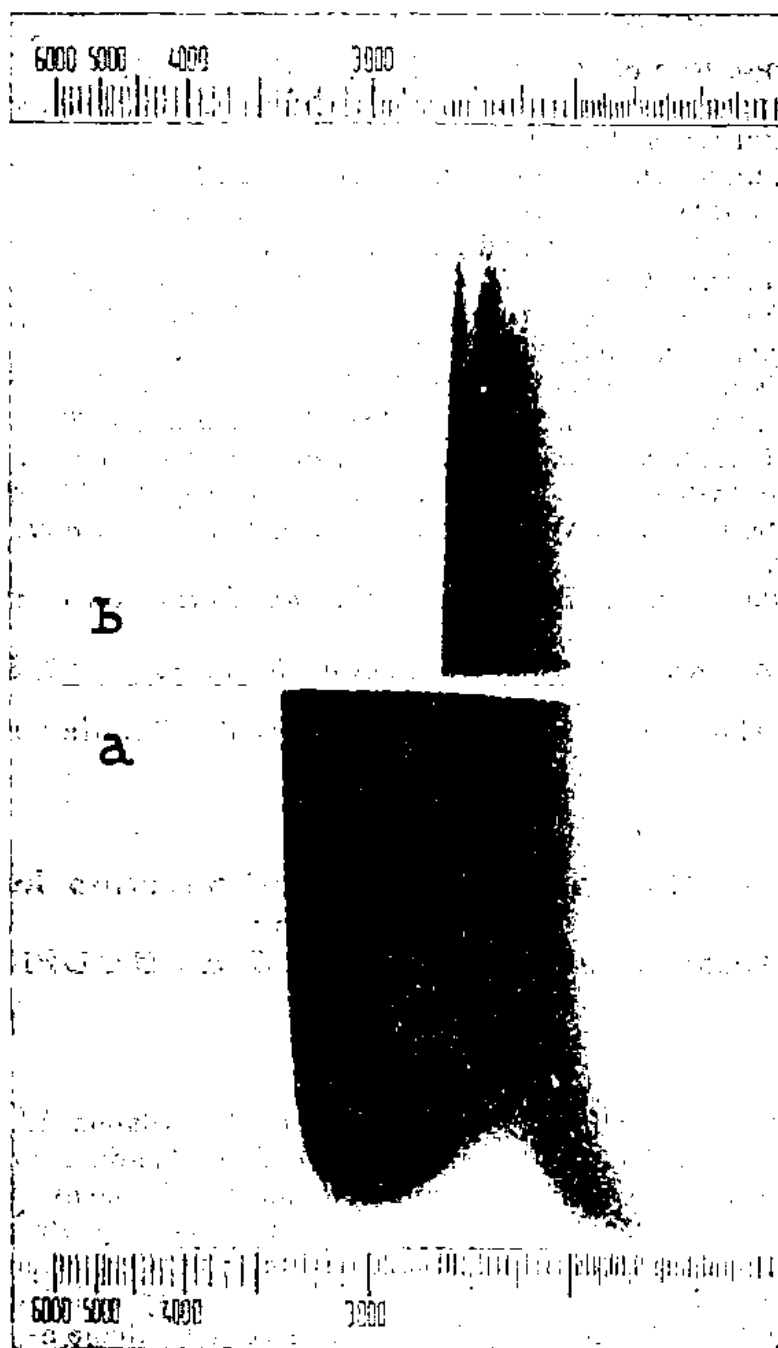


Fig. 5.

Spectres d'absorption comparés (figures de Hartley corrigées) dlphényl-1.4-naphtalène (a) et du tétrahydronaphtalène (b). Solutions à 0,5 g. par litre dans le chloroforme.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) Ch. DUFRAISSE, *Bull. Soc. Chim.*, 1933, 53, 837.
- (2) Ch. DUFRAISSE et A. ETIENNE, *C. R.*, 1935, 201, 280.
- (3) Ch. DUFRAISSE et M. GÉRARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 2052.
- (4) Ch. DUFRAISSE, L. VELLUZ et M^{me} VELLUZ, 1938, 5, 600.
- (5) H. STAUDINGER, *Deuxième Conseil International de Chimie Solvay*, Gauthier-Villars, édit., Paris, 1926, p. 593.

- (6) E. CLAR, *Ber.*, 1932, 66, 346.
- (7) M. HARTMANN et M. SEIBERTH, *Helv. Chim. Acta*, 1932, 15, 1390.
- (8) H. HOCK et W. SUSEMIL, *Ber.*, 1933, 66, 61.
- (9) Y. TANAKA, T. KUWATA et M. AOKI, *J. Chem. Soc. Ind. Japan*, 1934, 37, 445 B.
- (10) Ch. DUFRAISSE et R. PRIOU, *C. R.*, 1937, 204, 127.
- (11) C. S. SCHOEFFLE, et J. D. RYAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, 54, 3687.
- (12) H. FINKELSTEIN, *Ber.*, 1910, 43, 1533.
- (13) S. E. ACREE, *Amer. Chem. Journal*, 1905, 33, 180.
- (14) W. E. BACHMANN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, 55, 3857.
- (15) R. WEISS, A. AEBLES et E. KNAPP, *Monatsh.*, 1932, 61, 162.
- (16) E. DE BARRY BARNETT, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 1326.
- (17) Ch. DUFRAISSE et D. DANIEL, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 2063.
- (18) O. DIELS, *Ber.*, 1936, 69, 198 A.
- (19) Ch. DUFRAISSE et L. VELLUZ, *C. R.*, 1935, 201, 1394.
- (20) Ch. DUFRAISSE et L. VELLUZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 1906.
- (21) C. F. H. ALLEN et L. GILMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 937.
- (22) Ch. DUFRAISSE et J. HOUPILLART, *Rev. Optique*, 1937, 16, 321.
- (23) N. D. SCOTT, J. F. WALKER et V. L. HANSLEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 2442.
- (24) Ch. DUFRAISSE et R. PRIOU, *Bull. Soc. Chim.* (en cours d'impression).
- (25) E. BERGMANN et F. BERGMANN, *Am. Chem. Soc.*, 1937, 59, 1443.

Paris, Collège de France, Laboratoire de Chimie Organique.

N° 74. — Essais de Photooxydation dans la série de l'acridine :

par MM. Charles DUFRAISSE et Jean HOUPILLART.

(17.1.1938.)

On a tenté d'appliquer la réaction de photooxydation à des corps hétérocycliques de structure analogue à celle de l'anthracène. On s'est adressé pour cela à deux produits : l'acridine et la phényl 9-acridine. Les expériences montrent qu'il ne se forme pas de photooxyde isolable. Les raisons qui permettent d'expliquer le phénomène ne peuvent être recherchées que dans les propriétés spéciales de l'atome d'azote introduit dans la molécule à la place d'un atome de carbone.

Le remplacement, dans les noyaux aromatiques, d'un carbone par un azote laisse persister dans la nouvelle molécule de surprenantes analogies avec l'ancienne, malgré les différences considérables entre les propriétés générales des deux éléments. On se l'explique par une raison de structure : les dimensions et les angles des valences de l'azote sont assez peu éloignés de ceux du carbone pour que la substitution d'un atome par l'autre ne déforme guère le squelette. Par suite, toutes les propriétés liées à la structure aromatique doivent se retrouver, à peine modifiées, dans les corps azotés correspondants. Ainsi en est-il, en particulier, pour les spectres d'absorption, comme on le voit sur les figures 1, 2, 3 et 4.

où sont confrontés deux à deux les spectres de la série : benzène, naphthalène, anthracène, phényl-9-anthracène, avec ceux de la série : pyridine, quinoléine, acridine, phényl-9-acridine. D'une série à l'autre, les bandes présentent une remarquable analogie, tant par leurs structures que par leurs positions dans l'échelle des rayonnements.



Fig. 1.

Spectres d'absorption comparés (figures de Hartley corrigées) du benzène (en haut) et de la pyridine (en bas). Le benzène étant peu absorbant, son spectre (encadré de noir) a été déterminé pour une concentration de 5 g. par litre. Pour la pyridine on a employé une concentration de 0,1 g. par litre, comme pour les composés des trois autres figures. Le solvant utilisé est le chloroforme.

Parmi les autres propriétés dépendant de la structure se trouve la photooxydation, comme il ressort de nos raisonnements antérieurs sur les conditions de formation des photooxydes, en relation avec l'agencement spatial de leur architecture moléculaire. L'anthracène ayant la structure favorable, il s'ensuit que les corps

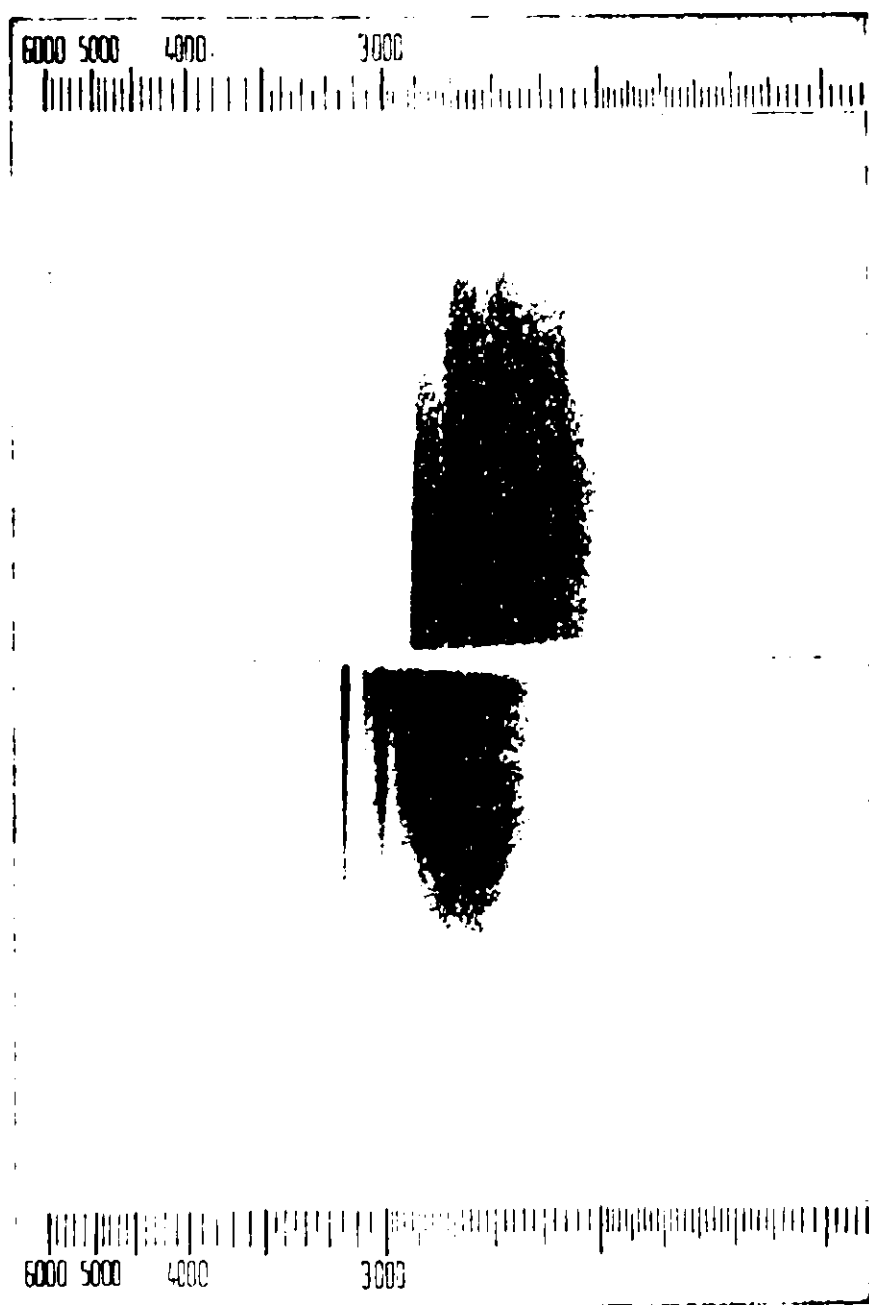


Fig. 2.

Spectres d'absorption comparés (figures de Hartley corrigées) du naphthalène (en haut) et de la quinoléine (en bas). Solutions à 0,1 g. par litre dans le chloroforme.

La concentration du naphthalène est trop faible pour qu'apparaissent toutes les bandes correspondant à celles de la quinoléine : il manque les bandes $3110 \text{ \AA}$ et $3030 \text{ \AA}$, lesquelles, bien que nettement visibles sur le négatif, ne sont pas venues au tirage positif. Néanmoins, on n'a pas jugé nécessaire de changer les rapports des concentrations, comme on l'a fait pour le benzène (fig. 1), où c'était indispensable.

analogues, les acridines entre autres, doivent être aptes à s'oxyder de même, en l'absence de causes spéciales d'empêchement.

L'idée que l'acridine devait avoir à la lumière un comportement semblable à celui de l'anthracène, avait été envisagée autrefois par Orndorff et Cameron (1); mais il ne s'agissait alors que de la photopolymérisation, car la photooxydabilité de la structure

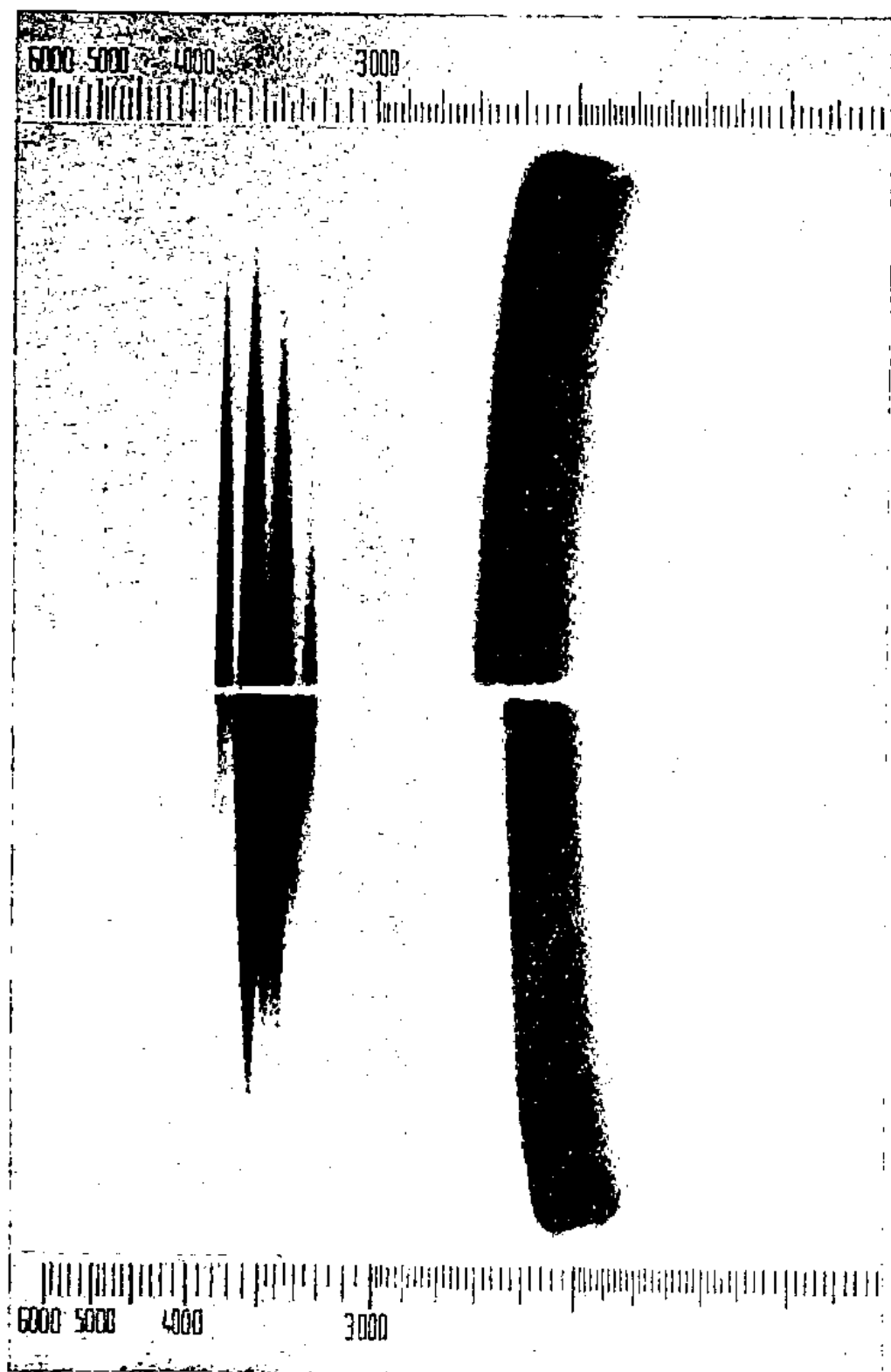


Fig. 3.

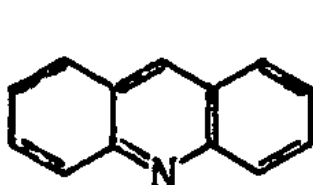
Spectres d'absorption comparés (figures de Hartley corrigées) de l'anthracène (en haut) et de l'acridine (en bas). Solutions à 0,1 g. par litre dans le chloroforme.

anthracénique n'était pas encore soupçonnée. Ces auteurs avaient effectivement constaté une certaine similitude, car les solutions d'acridine laissent déposer à la lumière des cristaux peu solubles, à haut point de fusion, régénérant l'acridine à chaud, donc rappelant ceux du paraanthracène. La phényl-9-acridine n'est pas modifiée dans les mêmes conditions.

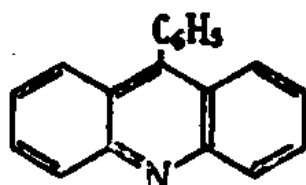


Fig. 4.

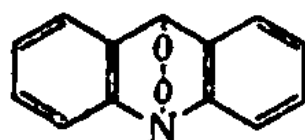
Spectres d'absorption comparés (figures de Hartley corrigées) du phényl-9-anthracène (en haut) et de la phényl-9-acridine (en bas). Solutions à 0,1 g. par litre de chloroforme.



I



II



III

Malgré leur intérêt, ces observations n'ont pas en toute l'attention qu'elles méritaient et elles ne paraissent pas avoir été poursuivies (*).

Nos expériences (2) ont porté sur l'acridine, I, et la phényl-9-acridine, II. Le premier produit, en solution sulfocarbonique, n'absorbe l'oxygène qu'avec une extrême lenteur à la lumière solaire, réaction qui ne peut en rien être comparée à la photooxydation de l'anthracène. En solutions étherées ou beuzéniques il forme à la lumière solaire le précipité cristallin observé par Orndorff et Cameron, comme on vient de le rappeler.

La phényl-9-acridine ne donne à la lumière solaire qu'une absorption négligeable ou très lente dans les solvants suivants : acétone, benzène, anisol, sulfure de carbone (sec ou humide), oxyde de butyle, alcool amylique, alcool éthylique. Il y a même un solvant, la tétraline (tétrahydronaphtalène), qui absorbe l'oxygène plus vite quand il est pur que quand il contient de la phénylacridine, laquelle se comporterait ainsi comme antioxygène à cette occasion.

Par contre, en solutions étherées, on a observé des vitesses d'absorption de l'oxygène assez élevées pour faire supposer que se formait le photooxyde attendu.

Ce n'est pourtant pas ce qui a lieu. Tout d'abord, il se fixe plus d'une molécule de gaz ; de plus, le résidu, où l'on retrouve abondamment le produit initial inaltéré, contient beaucoup de résines provenant de l'attaque du solvant ; enfin, la pyrolyse de la masse ne fournit pas d'oxygène.

Il faut conclure de ces expériences que l'enchaînement caractéristique de l'acridine n'est pas favorable à la formation des photooxydes.

De cette troisième catégorie d'essais négatifs résulte encore un nouvel ordre d'éléments d'information sur le phénomène.

(*) Il faut mentionner toutefois que la pyridine est attaquée par la lumière ultra-violette en présence d'oxygène ; mais comme la « photopyridine » ainsi formée est, en réalité, un produit d'hydrolyse (3, 4, 5) et non pas un photooxyde, le phénomène n'a pas à être envisagé ici.

Nous laissons également de côté pour le moment un peroxyde auquel a été donné la formule III que nous destinons aux photooxydes. Ce corps se forme par action d'un réactif oxydant (l'acide perbenzoïque) sur l'acridine (7), c'est-à-dire dans des conditions où l'on n'a pas encore réussi à produire de photooxyde. C'est pourquoi nous réservons provisoirement toute opinion sur la nature de ce peroxyde et ses relations avec le photooxyde cherché.

Si la réaction ne se produit pas en pareil cas, ce ne peut être, en effet, pour aucune des causes disentées dans les deux mémoires qui précèdent : ce ne peut être, en particulier, pour des raisons ni de structure, ni de pouvoir récepteur vis-à-vis de la lumière. De ces deux points de vue, il y a parfois moins de ressemblance entre deux anthracènes, pourtant également photooxydables, qu'entre un anthracène et l'acridine correspondante. Pour l'absorption de la lumière solaire, par exemple, l'anthracène simple est plus éloigné du mésodiméthoxyanthracène que de l'acridine, et il en est de même pour une part du comportement chimique.

Il faut donc attribuer la différence de photooxydabilité aux propriétés spéciales de l'atome d'azote de l'acridine, c'est-à-dire probablement à son défaut de réactivité à l'égard de l'oxygène. Il semble bien, en effet, que les préliminaires de la formation d'un photooxyde se déroulent pour l'acridine comme pour l'anthracène, comme en témoigne la polymérisation, mais il semble aussi que l'accrochage final de l'oxygène à l'azote ne se produise pas, ou bien donne un édifice trop instable pour subsister. C'est ainsi tout au moins que s'explique tout naturellement le pouvoir accélérateur de l'acridine pour l'oxydation photochimique de l'éther, propriété sensibilisatrice qu'avait déjà remarquée Pinnow (6) pour l'oxydation photochimique de l'acide iodhydrique. Sous l'influence de la lumière, l'acridine se comporterait comme un véritable « vecteur d'oxygène », par l'intermédiaire, soit d'un photooxyde véritable, mais instable, III, soit d'un terme d'addition moins évolué.

D'après cela, on augmenterait les chances d'isoler le photooxyde en remplaçant, dans le squelette de l'acridine, l'azote par un élément doué d'une affinité plus élevée pour l'oxygène : c'est la suite normale des expériences à venir.

Spectres d'absorption.

Les spectres ont été enregistrés au spectrographe automatique Jobin et Yvon sous forme de figures de Hartley, corrigées par la méthode décrite dans une précédente communication (8).

Les résultats des mesures des maxima d'absorption sont rassemblés dans les tableaux ci-dessous.

Il nous a paru inutile de donner un tableau comparatif des nombreuses mesures que nous avons relevées dans la bibliographie, d'autant que les écarts entre nos chiffres et ceux des publications les plus récentes sont assez faibles pour n'avoir pas lieu d'être détaillés.

Nota : Les bandes visibles sur chaque figure sont moins nombreuses que celles du tableau correspondant, parce qu'elles n'apparaissent pas toutes simultanément sur chaque enregistrement photographique : les concentrations optimums pour la visibilité sont souvent très différentes d'une bande à l'autre.

Figure 1.

Benzène	Pyridine
2685	
2650	2640
2620	
2553	2580
2493	2510
2440	2450
2375	

Figure 2.

Naphtalène	Quinoléine
	3150
3110	
3030	3070
	3000
	2930
2890	2880
2850	
2790	2750
2680	
2580	
2500	

Figure 3.

Anthracène	Acridine
3800	3800
3600	3600
	3480
3430	3400
	3300
3280	3250
3120	
2570	2520

Figure 4.

Phényl-9-anthracène	Phényl-9-Acridine
3900	3880
3700	3700
	3600
3500	3500
	3430
3340	
2600	2570

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) W. R. ORNDORFF et F. K. CAMERON, *Am. Chem. Journ.*, 1895, **17**, 658.
- (2) Ch. DUFRAISSE et J. HOUPILLART, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, **3**, 1490.
- (3) H. FREYTAG, *Ber.*, 1934, **67**, 1995.
- (4) F. FEIOL et V. ANGER, *J. prakt. Chem.* (2), 1934, **139**, 180.
- (5) Ad. MULLER et M. DORFMAN, *Monatsh. Chem.*, 1935, **65**, 411.
- (6) J. PINNOW, *Ber.*, 1901, **34**, 2528.
- (7) K. LEHMSTEDT et H. KLEE, *Ber.*, 1936, **69**, 1514.
- (8) Ch. DUFRAISSE et J. HOUPILLART, *Revue d'Optique*, 1937, **16**, 321.

Paris, Collège de France, Laboratoire de Chimie organique.

N° 75. — Verbénaloside et verbénalol, par Jean CHEYMOL,

(17.1.1938.)

Caractères physiques et chimiques du verbénaloside et de son aglucone : le verbénalol. On a identifié dans la molécule de ce dernier : un méthoxy, une fonction lactone, une fonction cétone, deux hydrogènes mobiles, une double liaison contigue à la fonction lactone ou cétone. Le lien du verbénalol avec le glucose paraît se faire par un -OH éolique.

Le verbénaloside est un hétéroside extrait par L. Bourdier (1) en 1908 du *Verbena officinalis* L. et identifié par B. Reichert (4) en 1935 avec la cornine trouvée par E. R. Miller dans le *Cornus florida* L.

J'en ai fait une étude détaillée au point de vue chimique et physiologique (2).

Voici l'ensemble des faits chimiques actuellement connus sur ce corps.

Caractères physiques. — Cristaux incolores, inodores, à saveur fortement amère disposés en lamelles allongées. Les directions d'extinction entre nicols croisés sont parallèles ou perpendiculaires à la direction d'allongement; le plan des axes optiques est parallèle au plan des lamelles, ce qui indique une symétrie orthorhombique.

Le verbénaloside cristallise anhydre dans l'eau (dans deux expériences, perte de poids après 5 h. à l'étuve à 100° : 0,06 et 0,05 0/0). Il cristallise également à l'état anhydre dans d'autres solvants (ester acétique, alcool éthylique, alcool méthylique, acétone...).

Les solubilités dans les principaux solvants ont été données par L. Bourdier (1); à ajouter à cette liste la solubilité dans l'acide acétique cristallisable (100 g. dissolvent 9,570 g. de verbénaloside).

Point de fusion : + 180°, + 180°,5 (bloc de Maquenne, point de fusion instantané).

Pouvoir rotatoire : $[\alpha]_D = -180^{\circ},62$ (moyenne de 7 déterminations dans l'eau sur des échantillons différents).

Ce pouvoir rotatoire a été recherché dans plusieurs solvants pour la raie D du sodium ($l = 2$). Les valeurs trouvées sont réunies dans le tableau suivant :

Pouvoir rotatoire du verbénaloside dans différents solvants.

Solvant	P en g.	v en cm^3	α	t, degrés C	$[\alpha]_D$
Eau distillée.....	1,0000	100	— 3°37'	21	— 180°,83
Alcool absolu.....	0,2018	20	— 3°32'	21	— 175°,07
Alcool à 90 c.....	0,2016	20	— 3°34'	10	— 176°,86
Acétate d'éthyle saturé d'eau.	0,1840	100	— 3°39'	22	— 176°,63
Acétone.....	0,2026	50	— 1°21'	20	— 166°,58
Alcool méthylique.....	1,0019	50	— 6°46'	21	— 168°,75
Acide acétique.....	0,0934	10	— 3°	20	— 160°,59

P = poids du verbénaloside en solution dans $v \text{ cm}^3$.

α = rotation observée à t : température du tube.

Dispersion rotatoire. — J'ai déterminé la dispersion rotatoire en solution aqueuse utilisant un polarimètre de Jobin et Yvon, un monochromateur de Bruhat, un arc à mercure de Gallois et une lampe à vapeur de sodium de Reichert.

Solvant : eau $\rho = 1,0000 \text{ g.}$ $v = 100 \text{ cm.}$
 $l = 2 \text{ dcm.}$ $t = 24^{\circ}$

λ en $m\mu$:	580	579	546 (*)
α :	— 3°,61	— 3°,77	— 4°,31
$[\alpha]_{\lambda}^{24}$:	— 180°,50	— 188°,50	— 215°,50

(*) La visibilité pour le bleu ($\lambda = 435$) et l'indigo ($\lambda = 404$) étant médiocre, je n'ai pas tenu compte des chiffres imprécis trouvés.

Spectre d'absorption dans l'ultra-violet. — Ce spectre sera étudié dans une autre note en même temps que ceux de plusieurs hétérosides dérivés du verbénaloside.

Résistance à la chaleur en solution aqueuse. — Une solution de verbénaloside à 2 g. p. 100 cm³ est mise en ampoules. Certaines de ces ampoules sont chauffées à 100°, d'autres à 120° et 130° durant trente minutes. Après refroidissement le pouvoir rotatoire des solutions n'avait pas varié.

Poids moléculaire (cryoscopie dans l'eau) moyenne de 4 déterminations : 384,34; par exemple : Subst. 2,4830 g.,; eau 48 g., 1944: Δ : 0°,24; P. M. : 395,33.

Caractères chimiques : Les cristaux de verbénaloside se colorent en jaune d'or par l'acide azotique pur; par le réactif de Fröhde (acide sulfurique pur additionné de 1 g. 0/0 de molybdate d'ammonium) ils donnent des stries violacées, puis la teinte verdit, gagne toute la goutte qui devient vert émeraude après quelques minutes. Dissous dans l'acide acétique par et additionnés d'une solution de brome dans ce même solvant ils donnent une coloration vert émeraude stable.

Analyse élémentaire et composition centésimale.

Le verbénaloside, chauffé sur une lame de platine fond, charbonne, brûle sans résidu. La recherche de l'azote, du soufre et du bosphore est négative. C'est un corps ternaire.

	Calculé pour $C_{17}H_{24}O_{10}$	Trouvé pour le verbénaloside					
		I (*)	II	III	IV	V	VI
Poids moléculaire.	388	381	385,7			395,5	374,9
C 0/0.....	52,57	52,36	52,49	52,45	52,17	53,33	53,50
H 0/0.....	6,18	6,24	6,36	6,14	6,23	6,55	6,82

Les résultats trouvés par L. Bourdier l'avait conduit à proposer pour le verbénaloside la formule brute $C_{17}H_{25}O_{10}$. Cette formule semble devoir être remplacée par $C_{17}H_{24}O_{10}$, car il est très rare qu'une molécule ne reufermant pas d'azote n'ait pas un nombre pair d'atomes d'hydrogène, de plus elle se rapproche davantage des chiffres trouvés.

Dix-sept analyses données par E. R. Miller pour la cornine confirment cette formule.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
C 0/0.....	53,13	52,31	52,11	52,64	52,81	53,08	52,64	52,71	
H 0/0.....	6,15	5,95	6,04	6,29	6,19	6,02	6,16	5,18	
	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII
C 0/0.....	51,92	52,31	52,21	52,55	51,69	52,64	51,84	52,65	52,53
H 0/0.....	7,18	6,59	6,12	6,76	6,00	6,45	6,12	6,20	6,28
Calculé pour C ₁₇ H ₂₄ O ₁₀				C 0/0	52,57	II	6,18		

(*) Les résultats des analyses 1, 2, 3, 4, ont été donnés par L. Bourdier en 1908.

Le sous-acétate de plomb ajouté à une solution aqueuse de verbénaloside dans la proportion d'un dixième du volume entraîne une légère diminution des pouvoirs réducteur et rotatoire. Si on ajoute alors un dixième d'ammoniaque tout le verbénaloside est précipité.

L'acétate neutre de plomb n'agit pas sur les solutions de cet hétéroside.

Recherche de groupements fonctionnels.

La molécule du verbénaloside renferme :

Une fonction méthoxylée recherchée par la méthode de Ziesel.

Calculé pour $C_{16}H_{22}O_6$ ($-OCH_3$) : 7,98 $-OCH_3$, 0/0 ; Trouvé : 8,82.

Une fonction lactone. — Le verbénaloside se comporte comme une lactone s'hydratant progressivement sous l'action d'un alcali pour donner un acide.

La solution aqueuse du verbénaloside est neutre au tournesol et à la phthaléine, mais, si on ajoute une quantité insuffisante d'alcali pour former le sel de l'acide verbénalosidique, la réaction d'abord alcaline devient progressivement neutre. En même temps la saveur très amère du verbénaloside disparaît.

Les corps obtenus sont les sels de l'acide verbénalosidique $C_{17}H_{26}O_{11}$.

L'étude de ce corps, de ses sels et de l'aglucone correspondant : l'acide verbénalique fera l'objet d'une note ultérieure.

Une double liaison. — La solution aqueuse de verbénaloside additionnée de bicarbonate de sodium donne avec une solution étendue de permanganate de potassium une coloration marron et un précipité d'hydroxyde de manganèse.

Une solution de 0,10 g. de verbénaloside dans 10 cm³ d'acide acétique additionnée de quelques gouttes d'une solution de brome dans l'acide acétique, se décolore après l'addition des premières gouttes. Si on prolonge ces additions, après quelques minutes il se produit une couleur vert émeraude.

Des cristaux de verbénaloside, mis en suspension dans le tétrachlorure de carbone, et additionnés d'une solution de brome dans le même solvant, entraînent une décoloration de la première goutte après agitation, puis les cristaux se colorent en vert émeraude.

Une fonction cétone. — Le verbénaloside est l'hétéroside le plus réducteur actuellement connu, 1 g. réduit la liqueur cupro-alcaline comme 0,906 g. de glucose, l'excès de réactif prenant une couleur vert-noir. Il précipite le nitrate d'argent ammoniacal avec formation de miroir d'argent à froid. Il précipite le réactif de Nessler. Il ne recolore pas le réactif de Schiff et ne donne pas de combinaison apparente avec le bisulfite de sodium. Il donne une combinaison rouge avec la phénylhydrazine et jaune avec la 2.4-dinitrophénylhydrazine, solubles dans l'acétone.

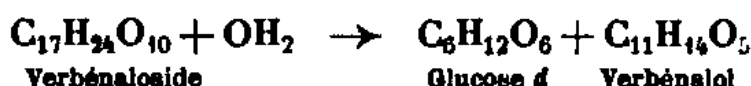
Avec l'hydroxylamine, il forme une *oxime* cristallisée insoluble dans l'eau se décomposant sans fondre vers $+ 155^\circ$. Elle réduit la liqueur cupro-alcaline à froid. Son analyse quantitative indique une très forte teneur en azote.

	Calculé pour $C_{17}H_{28}O_{10}N$		
C O/O	44,28	44,20	50,63
H O/O	6,10	6,08	6,20
N O/O	19,08	19,11	3,47

Il précipite à froid le réactif au sulfate mercurique. Traité par l'iode en milieu alcalin il donne de l'iodoforme à odeur caractéristique. La réaction de Legal est rouge. Toutes ces réactions permettent de penser qu'il y a une fonction cétone non fixée directement sur un noyau.

Traité par l'hydrogène à froid en présence de nickel Raney selon la technique de MM. M. Delépine et A. Horeau (3) il donne un *tétrahydroverbénaloside* $C_{17}H_{28}O_{10}$, cristaux orthorhombiques à saveur amère, non réducteurs, ne donnant plus la réaction de Legal. Il y a donc disparition de la fonction cétone et de la double liaison. L'étude plus détaillée de ce corps sera donnée dans une note ultérieure.

Par hydrolyse par l'émulsine le verbénaloside se dédouble en une molécule de *glucose d.* et une molécule d'aglucone : le *verbénalol* selon l'équation suivante :



L'hydrolyse par l'acide sulfurique à 2,50 g. pour 100 cm³ donne un dédoublement semblable, mais si on prolonge la réaction il se produit un dégagement de bioxyde de carbone dont le volume gazeux correspond exactement à celui qui pourrait se dégager à partir d'un -COOH dans la molécule.

Sol. verbénaloside à 5 g. pour 100 cm³ dans sol. SO_3H_2 à 2,50 g. p. 100 cm³, chauffée 18 h. à 100°.

Calculé pour 1-COOH CO_2 : 14,26 ; trouvé : 14,05.

Le *glucose d.* a été obtenu à l'état cristallisé. Il est caractérisé par son point de fusion (+ 146°,2), son poids moléculaire (180, 182), son pouvoir rotatoire (+ 51°,52), sa mutarotation, son osazone (branches de genêt, point de fusion + 225°) et l'obtention de méthylglucoside β (point de fusion : + 103°, $[\alpha]_D = + 31°,54$).

Le *verbénalol* est obtenu par épuisement à l'éther des solutions d'hydrolyse par l'émulsine. On poursuit l'enlèvement du verbénalol jusqu'à ce que la coloration lie de vin donnée par ce corps avec le perchlorure de fer ne se produise plus dans la solution aqueuse.

La solution étherée déshydratée sur sulfate de sodium anhydre est évaporée à l'air ou mieux dans le vide, elle abandonne des cristaux en longues aiguilles jaunes si l'hydrolyse et l'évaporation sont faites en présence d'air, blancs si le contact de l'air a été réduit au minimum.

On peut purifier les cristaux par recristallisation dans l'acide acétique pur ou dans l'acétone.

Caractères physiques. — Cristallisé dans l'éther on peut l'obtenir

en longues aiguilles soyeuses, dans l'acide acétique cristallisable en aiguilles prismatiques plus massives.

Point de fusion : $+ 140^{\circ},5$ (fusion instantanée, bloc Maquenne). Sans odeur, saveur douceâtre. Il cristallise anhydre (dans 2 expériences perte de poids 0,8 et 0,15 0/0).

Il est soluble dans le chloroforme, la pyridine, l'éther, l'acide acétique, l'acétone. Il est peu soluble dans l'eau, plus à chaud qu'à froid.

Il ne se dissout pas dans l'éther de pétrole.

Il n'est pas entraînable par la vapeur d'eau.

Pouvoir rotatoire faiblement lévogyre (moyenne de 3 déterminations dans l'eau sur des échantillons différents : $- 29^{\circ},07$).

J'ai déterminé ce caractère physique dans plusieurs solvants pour la raie D du sodium ($l = 2$).

Les valeurs trouvées sont reproduites dans le tableau suivant :

Pouvoir rotatoire du verbénalol dans différents solvants.

Solvant	P en g.	V en cm ³	α	t degrés C	$[\alpha]_D$
Eau distillée.....	0,2485	12	$- 1^{\circ}13'$	24	$- 29^{\circ},22$
Acide acétique.....	0,3083	10	$- 50'$	25	$- 13^{\circ},45$
Alcool absolu.....	0,1104	10	$- 15'$	22	$- 11^{\circ},32$
Alcool à 60 c.....	0,1814	10	$- 58'$	24	$- 29^{\circ},93$
Chloroforme.....	0,0858	10	$- 32'$	22	$- 47^{\circ},96$
Ether éthylique.....	0,0417	10	$- 24'$	24	$- 47^{\circ},96$
Acétone.....	0,0980	10	$- 31'$	22	$- 28^{\circ},90$
Pyridine (*).....	0,1001	10	$+ 16'$	22	$+ 13^{\circ},31$

P = poids de verbénalol en solution dans V cm³.

α = rotation observée à t = température du tube.

Dispersion rotatoire. — J'ai déterminé la dispersion rotatoire du verbénalol en solution acétique et en solution aqueuse.

L'appareillage comprenait un polarimètre de Jobin et Yvon muni d'un tube de deux décimètres, un monochromateur de Bruhat, un arc à mercure de Gallois et une lampe à vapeur de sodium de Reichert :

- 1) Solvant : acide acétique : $p. = 0g., 3083$; $v = 10\text{ cm}^3$
 $l = 2\text{ dm.}$; $t = 25^{\circ}$

λ en $m\mu$:	589	579	546 (**)
α :	$- 0^{\circ},83$	$- 0^{\circ},85$	$- 1^{\circ},13$
$[\alpha]_{25}^D$:	$- 13^{\circ},45$	$- 13^{\circ},77$	$- 18^{\circ},31$

- 2) Solvant : eau $p. = 0g., 2485$; $v = 12\text{ cm}^3$
 $l = 2\text{ dm.}$; $t = 24^{\circ}$

λ en $m\mu$:	589	579	546 (**)
α :	$- 1^{\circ},21$	$- 1^{\circ},23$	$- 1^{\circ},49$
$[\alpha]_{24}^D$:	$- 29^{\circ},22$	$- 29^{\circ},70$	$- 35^{\circ},98$

(*) La basicité très faible de la pyridine est suffisante pour changer le sens du pouvoir rotatoire du verbénalol.

La solution brunit rapidement même à l'abri de l'air.

(**) La visibilité dans le bleu (436 $m\mu$) et dans l'indigo (404 $m\mu$) étant médiocre, je n'ai pas tenu compte des déviations observées, trop imprécises.

Spectre d'absorption du verbénalol dans l'ultra-violet.

Ce spectre sera étudié dans une autre note en même temps que ceux de plusieurs dérivés du verbénaloside.

Chauffé en solution aqueuse à 100° pendant cinq minutes, les pouvoirs rotatoire et réducteur du verbénalol ne changent pas.

Poids moléculaire par la méthode de K. Rast : 213, par le dosage des méthoxy : 204,

Caractères chimiques. — Chauffé sur une lame de platine, le verbénalol fond, charbonne et brûle sans résidu.

Analyse : $C_{11}H_{14}O_2$	Calculé C	58,407	H	6,194	P. M.	226
	Trouvé	58,316		6,484		213
		56,987		6,822		205

L'acétate neutre de plomb n'a pas d'action sensible sur les solutions aqueuses du verbénalol. Par contre l'alcalinité du sous-acétate de plomb suffit pour rendre dextrogyre le pouvoir rotatoire du verbénalol en même temps qu'il diminue son pouvoir réducteur. L'ammoniaque additionnée alors précipite entièrement le verbénalol de la solution.

Recherche des groupements fonctionnels — J'ai caractérisé dans la molécule du verbénalol :

Un méthoxy par la méthode de Zeisel.

Calculé pour $C_{11}H_{14}O_2 - OCH_3$: 13,71 $-OCH_3$ 0/0. — Trouvé : 15,15.

Une fonction lactone. — Alors que la solution aqueuse du verbénaloside est neutre, celle du verbénalol est acide à la phthaléine mais celui-ci ne se dissout pas dans la solution de bicarbonate de sodium, ce n'est donc pas un acide organique.

Le verbénaloside possède une fonction lactone, l'aglucone a priori aussi. Voyons comment les bases agissent sur les solutions de verbénalol.

La solution	verbénalol.....	0,2080 g.
	eau distillé q. s. p. ...	20 cm ³

est additionnée de solution de soude N/10, elle jaunit aussitôt. 3 essais sont faits sur 5 cm³ de solution. Dans chacun on ajoute 5 cm³ de soude N/10 et après addition de 11 gouttes de phthaléine on dose l'excès de soude par l'acide sulfurique N/10. Après 5 minutes de contact, la quantité de soude fixée est de : 1,7 cm³, après 10 minutes de contact, la quantité de soude fixée est de : 2 cm³, après 24 heures de contact, la quantité de soude fixée est de : 3,1 cm³.

La quantité de soude lixée augmente avec le temps de contact. Ces additions alcalines entraînent une inversion du pouvoir rotatoire, le chiffre dextrogyre augmente avec la durée du contact.

La solution primitive a une déviation de $-36'$ soit un $[\alpha]_D = -29^{\circ},49$.

Sur les essais précédents on a cherché la déviation après neutralisation et légère acidification par l'acide sulfurique N/10, (la solution alcaline jaune est redevenue incolore par addition d'acide), les déviations sont :

Au départ	$\alpha = - 30'$
10 minutes de contact avec la OHNa N/10 ..	$\alpha = + 12'$
24 heures	$\alpha = + 48'$
soit en ramenant au liquide primitif un $[\alpha]_D = + 23^{\circ},64$ pour le 1 ^{er}	
$= + 104^{\circ},93$ pour le 2 ^e	

La solution est alors traitée par l'éther à chaud, ce solvant évaporé abandonne un résidu cristallin qui, repris par 10 cm³ d'eau, a une déviation gauche ($\alpha = - 6'$).

Au cours de ce dernier traitement, il y a donc eu vraisemblablement fermeture à nouveau du pont lactonique.

Une solution aqueuse de verbénalol à 1 0/0, contenant 2,50 g. d'acide sulfurique, chauffée 18 h. à 100° en ampoule scellée ne manifeste aucune effervescence à l'ouverture. Dans les mêmes conditions le verbénaloside subit une décarboxylation.

Une fonction cétone. — Le verbénalol ne donne ni combinaison apparente avec le bisulfite de sodium, ni ne recolore le réactif de Schiff. Il donne une combinaison ronge avec la phénylhydrazine et jaune-rouge avec la 2.4-dinitrophénylhydrazine. Il est très réducteur (1 g., réduit la liqueur cupro-alcaline comme 0,9338 g. de glucose, Il précipite le nitrate d'argent ammoniacal avec formation de miroir à froid. Il précipite le réactif de Denigès au sulfate mercurique, l'iodomercurate de potassium en milieu alcalin. Traité par l'iode en milieu alcalin il donne de l'iodoforme à odeur et cristaux caractéristiques. La réaction de Legal est rouge, il y a donc une fonction cétone non fixée directement sur un noyau.

Une double liaison. — Une solution de verbénalol soit dans la tétrachlorure de carbone ou dans l'acide acétique décolorent les premières gouttes de brome qu'on ajoute puis il se forme une coloration vert émeraude très stable. La solution aqueuse de verbénalol additionnée d'une solution de permanganate de potassium en présence de bicarbonate de sodium prend une coloration brune puis il se forme un précipité d'hydroxyde de manganèse.

L'absence de coloration par le tétranitrométhane de la solution chloroformique de verbénalol permet d'admettre que la double liaison est contiguë à la fonction cétone ou lactone.

Deux hydrogènes actifs par la méthode de Zerewitinoff.

Substance mg.	Volume CH ₄ 0° — 760 mm. cm ³	Trouvé		Calculé pour C ₁₁ H ₁₄ O ₂	
		OH 0/0	H actif	OH 0/0	H actif
141,7	39,8	16,06	2,14	14,93	2
194,6	39,7	14,17	1,89	14,93	2

Lien du verbénalol avec le glucose ?

Le verbénaloside est neutre au tournesol et à la phtaléine, le pont lactonique ne s'ouvre qu'en présence d'alcali laissant apparaître le

caractère de pseudo-acide. Le verbénalol, lui, est acide à ces deux indicateurs bien que le pont lactonique soit fermé. Cette différence d'acidité ne peut provenir que de l'OH liant le glucose à l'aglucone. Seul un OH phénolique ou peut-être énoïque libéré au cours de l'hydrolyse peut expliquer cette différence.

Le verbénaloside cristallisé ou en solution est peu oxydable et se conserve bien. Le verbénalol s'oxyde facilement, impur le produit cristallisé noircit en flacon bouché, les solutions d'hydrolyse du verbénaloside par l'émulsine ou les poudres fermentaires brunissent en présence d'air sous l'action de l'oxydase du complexe fermentaire; les solutions éthérées de cette aglucone tachent la peau en noir très foncé.

Cette oxydabilité ne paraît pas due aux fonctions cétone ou lactone de la molécule; en effet les solutions de tétrahydroverbénaloside ou d'acide verbénalosidique hydrolysées par l'émulsine en présence d'air brunissent comme celles du verbénaloside. De plus les solutions d'hydroverbénalol tachent la peau en noir comme celles du verbénalol. Les solutions alcalines de ces corps brunissent rapidement à l'air.

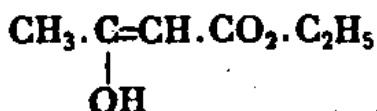
Ces réactions font penser à un -OH phénolique, mais les phénols s'oxydent en milieu neutre ou alcalin, non en milieu acide, or les solutions de verbénalol dans l'acide acétique pur noircissent très vite et tachent la peau en noir. De plus les monophénols sont peu oxydables.

D'autre part lorsqu'on a groupé dans un schéma les fonctions trouvées on obtient un reste C_6H_7 , incompatible avec un noyau benzénique.

Reste la coloration lie de vin donnée par le perchlorure de fer dilué avec des solutions de verbénalol. Cette coloration diminue par agitation avec l'éther, ce solvant évaporé abandonne du verbénalol qui repris par l'eau se recoloré en rouge violacé par le perchlorure de fer.

Le verbénaloside, l'acide verbénalosidique, le tétrahydroverbénaloside ne se colorent pas par ce réactif. Le verbénalol provenant de l'hydrolyse par l'émulsine donne cette réaction, mais celui produit par l'hydrolyse sulfurique ne la donne que si le chauffage acide n'a pas été prolongé. L'hydroverbénalol ne se colore pas par le perchlorure de fer, or si une fonction phénol existe dans le verbénalol, elle est également dans le tétrahydroverbénalol.

L'acide verbénalique (aglucone de l'acide verbénalosidique), la donne d'une façon encore plus intense, plus rouge qu'avec le verbénalol, se rapprochant davantage de la réaction de Gerhardt obtenue avec le perchlorure de fer et l'éther acétylacétique. Or on sait que dans ce dernier corps c'est la forme énoïque



qui se colore par ce réactif. Cette forme énoïque est pratiquement très voisine de la fonction phénol $-\text{CH} = \text{C}-$



On peut donc penser que dans le verbénalol cette réaction n'est pas due à une fonction phénol mais à la forme énolique de la fonction cétone.

C'est cet -OH qui servirait vraisemblablement de lien avec le glucose dans le verbénoloside.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) BOURDIER, L., *Journ. Pharm. et Chim.* 1908, 27, 49 et 101.
- (2) CHEYMOL J., *Thèse Doct. Sc.*, 1937. Clerc, Saint-Amand.
- (3) DELÉPINE M. et HORRAU A., *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 31.
- (4) REICHERT B., *Arch. der Pharm.*, 1935. 273, 357.

(Laboratoire de chimie de la Faculté de médecine de Paris.)

N° 76. — Hétéroïdes dérivée du verbénaloside : par Jean CHEYMOL.

(18.1.1938.)

Etude de quatre hétérosides artificiels dérivés du verbénaloside : tétrahydroverbénaloside, acide verbénalosidique, acétylverbénaloside et oxime du verbénaloside ainsi que de deux aglucones correspondant à ces corps : tétrahydroverbénalol et acide verbénalique.

Dans une note précédente (2) j'ai indiqué les propriétés chimiques du verbénaloside et de son aglucone, le verbénalol. Dans ce mémoire j'étudie plusieurs hétérosides dérivés de ce corps ; tétrahydroverbénaloside, acide verbénalosidique, acétylverbénaloside et oxime du verbénaloside. Deux aglucones correspondant à ces corps : tétrahydroverbénalol et acide verbénalique ont pu être obtenues.

Tétrahydroverbénaloside.

Cette hydrogénation a eu pour but de transformer la fonction cétone du verbénaloside en alcool, de faire disparaître la double liaison et d'obtenir un hétéroside pouvant fournir par hydrolyse un aglucone moins altérable que le verbénalol.

Cette hydrogénation a été effectuée dans le laboratoire et selon la technique de MM. Marcel Delépine et Alain Horeau (3). 10 g. de verbénaloside dissous dans de l'alcool dilué sont hydrogénés à la température et à la pression ordinaire en présence de nickel platiné, en milieu rendu très légèrement alcalin par la soude (*). L'hydrogène se fixe rapidement. L'opération terminée, la solution est filtrée, le liquide clair neutralisé par quelques gouttes d'acide acétique, puis distillé à sec.

(*) La trace de soude employée est insuffisante pour entraîner l'ouverture du pont lactonique des 10 g. de verbénaloside.

L'extract est repris plusieurs fois par l'ester acétique anhydre. Dans certaines reprises apparaissent des cristaux en plaquettes rectangulaires ou en forme de tonneaux. Ils servent à amorcer les autres solutions saturées.

La théorie faisant prévoir la formation de deux isomères, des fractionnements sont opérés et des cristaux recueillis et étudiés séparément.

Puis, les solutions mères estéro-acétiques sont réunies et abandonnées à l'évaporation. Il se forme au cours de la concentration des cristaux semblables à ceux déjà décrits (plaquettes et tonneaux) que l'on enlève : vers la fin de la concentration des aiguilles prismatiques, très différentes des cristaux précédents, apparaissent. Ces aiguilles recueillies sur un petit filtre sont lavées avec de l'ester acétique, quelques gouttes d'alcool puis d'éther. Elles font l'objet d'une étude spéciale.

Caractères physiques :

Le produit cristallisé, séché à l'air, perd par chauffage, trois heures à l'étuve à 103° , 1,4 0/0 de son poids ; il récupère d'ailleurs cette eau par séjour de quelques heures à l'air libre.

Forme cristalline. — Cristaux en plaquettes rectangulaires, ou à surfaces courbes en forme de tonneaux. *Cristaux uniques*, parfaitement homogènes, aplatis.

Au microscope polarisant, entre nicols croisés, les cristaux s'éteignent parallèlement à la direction cristallographique marquée, de plus il semble en lumière convergente, que le plan des axes optiques est parallèle à la lame ce qui entraîne pour les cristaux le système orthorhombique.



Fig. 1.

Cristal d'hydroverbénaloside.

(grossissement six fois, dessiné aux dimensions exactes d'après une microphotographie).

Les autres cristaux en plaquettes rectangulaires se rattachent au même système.

Verbénaloside et hydroverbénaloside cristallisent dans le système orthorhombique.

Point de fusion. — 160° à 165° selon les échantillons provenant de fractionnements différents.

Pouvoir rotatoire. — Les chiffres varient selon les fractionnements ; voici quelques exemples :

$$\begin{aligned}
 [\alpha]_D^{25} &= -112^{\circ},5, & (\alpha &= -2^{\circ},15', & v &= 20 \text{ cm}^3, & p &= 0,20 \text{ g.}, & l &= 2, & t &= 20^{\circ}) \\
 [\alpha]_D^{25} &= -100^{\circ}, & (\alpha &= -2^{\circ}, & v &= 10 \text{ cm}^3, & p &= 0,10 \text{ g.}, & l &= 2, & t &= 22^{\circ}) \\
 [\alpha]_D^{20} &= -100^{\circ}, & (\alpha &= -2^{\circ}, & v &= 20 \text{ cm}^3, & p &= 0,20 \text{ g.}, & l &= 2, & t &= 20^{\circ}) \\
 [\alpha]_D^{20} &= -87^{\circ},5, & (\alpha &= -3^{\circ},30', & v &= 150 \text{ cm}^3, & p &= 3 \text{ g.}, & l &= 2, & t &= 20^{\circ})
 \end{aligned}$$

Les fins cristaux provenant des solutions mères ont un pouvoir rotatoire droit. Dans un essai on a obtenu :

$$[\alpha]_D^{18} = +28^{\circ},22, \quad (\alpha = +30', \quad v = 15 \text{ cm}^3, \quad p = 0,2186 \text{ g.}, \quad l = 2, \quad t = 18^{\circ})$$

ce pouvoir droit doit correspondre encore à un mélange des deux isomères mais faute de matière première, je n'ai pu pousser plus loin mes fractionnements.

Spectre d'absorption dans l'ultra-violet. — Ce spectre diffère beaucoup de celui du verbénaloside, la partie de la courbe correspondant à la fonction cétone a disparu.

Analyse élémentaire et composition centésimale :

Calculé pour $C_{17}H_{28}O_{10}$	C 52,30	H 6,00
— — $C_{17}H_{28}O_{10}$	52,04	7,14
Trouvé	51,32	7,32

Au cours d'une deuxième hydrogénation portant sur 10 g. de verbénaloside, la quantité d'hydrogène fixé dans l'expérience a été de 1240 cm³ à 18°, soit 1163 cm³ à 0°, soit 0,1045 g.

Chiffre théorique pour 2H fixés.	0,0515 g.
— — — 4H — .	0,1030 g.

Il y a donc quatre hydrogènes fixés et la formule de l'hydroverbénaloside est bien $C_{17}H_{28}O_{10}$.

Caractères chimiques :

La fonction cétone et la double liaison ont disparu. — En effet la solution aqueuse d'hydroverbénaloside ne donne plus la réaction de Legal et n'est plus réductrice. De plus la liqueur cupro-alkaline chauffée avec l'hydroverbénaloside reste bleue et ne prend pas la teinte vert-noir qu'elle donne avec le verbénaloside.

La fonction lactone subsiste à l'hydrogénation. — En effet si à une solution de 1,40 g. d'hydroverbénaloside, on ajoute 9,4 cm³ d'eau de baryte (10 cm³ = 0,2873 g. OBa) et qu'on complète à 35 cm³ avec de l'eau distillée, la solution se colore en jaune. Sur 5 cm³ de mélange additionné de phtaléine, on dose en retour par de l'acide sulfurique N/10 la quantité de baryte non combinée, on obtient :

Quantité OBa contenue dans 5 cm³ de mélange : 24,13 mg.

2 minutes après le mélange OBa fixé par l'hydroverbénaloside...	1,16 mg.
15 — — — — —	6,51
45 — — — — —	9,68
0 heures — — — — —	20,01
24 — — — — —	22,22

La saveur amère primitive de l'hydroverbénaloside a disparu.

*Hydrolyses :*1. *Par l'acide sulfurique à 2,50 g. p. 100 cm³.*

Si l'hydrolyse fournit une aglucone sans pouvoir rotatoire ni réducteur, 1 g. d'hydroverbénalosite en solution à 10/0 doit donner après hydrolyse complète 0,4568 g. de glucose dont la déviation est de + 29'. Or, dans deux expériences, j'ai obtenu :

1)	= + 15' et 0,4908 g. de glucose p. 100 cm ³
2)	= + 30' et 0,4536 g. — —

La solution bien que chauffée 9 heures à 100°, à l'ouverture des ampoules ne présente aucune effervescence.

Donc l'hydrogénation de la fonction cétone doit stabiliser le carboxyle.

2. *Par l'émulsine (0,50 g. d'émulsine p. 100 cm³ d'une solution à 10/0 d'hydroverbénalosite).*

Les résultats obtenus dans trois expériences sont :

1)	= + 29' et 0,4380 g. de glucose p. 100 cm ³
2)	= + 7' et 0,4930 g. — —
3)	= + 4' et 0,4932 g. — —

si l'hydrolyse se fait en présence d'air, le liquide noircit rapidement comme avec le verbénalosite, si elle s'opère dans le vide, le liquide reste incolore et l'émulsine blanche.

La solution d'hydrolyse par l'émulsine ne se colore pas par addition de perchlorure de fer. Au cours du dosage du sucre formé, la liqueur cupro-alcaline reste bleue.

De ces deux sortes d'hydrolyses on peut déduire que la nouvelle aglucone formée, l'*hydroverbénalol* :

1° est altérable à l'air comme le verbénalol ;

2° qu'il n'est pas réducteur, puisqu'on trouve aux erreurs expérimentales près le chiffre de réduction du glucose formé ;

3° qu'il doit être doué de pouvoir rotatoire, la déviation terminale ne correspondant pas au pouvoir réducteur du glucose formé. De plus ce pouvoir rotatoire doit varier selon les échantillons d'hydroverbénalosite utilisés, celui-ci étant un mélange de deux isomères optiques.

Le tétrahydroverbénalosite étant dédoublable par l'émulsine est un glucoside β .

Tétrahydroverbénalol.

Les solutions d'hydrolyse par l'émulsine sont traitées par l'éther. On évapore ce solvant, après agitation avec du sulfate de sodium anhydre. Il abandonne des cristaux blancs de tétrahydroverbénalol.

Les formes cristallines varient selon les échantillons, tantôt cristaux en plaquettes rappelant les formes arrondies en tonneaux de l'hydroverbénalosite, tantôt en belles aiguilles prismatiques. Les cristaux ont une saveur amère ; étant légèrement impurs ils noircissent à l'air ; à degré de pureté égal ils paraissent moins

altérables que ceux du verbénalol, leur solution dans l'éther tache moins la peau en noir que celle du verbénalol.

Un échantillon dissous dans l'eau à chaud a donné une déviation gauche, par exemple :

$$[\alpha]_D = -10^{\circ},44, (\alpha = -22', p = 0,1752 \text{ g.}, v = 10 \text{ cm}^3, l = 2).$$

Leur solution aqueuse n'est pas réductrice, la liqueur capro-alcaline chauffée avec cette solution reste bleue.

Additionnée de solution de perchlorure de fer au dixième, elle ne se colore pas en lie de vin comme avec le verbénalol.

Analyse élémentaire et composition centésimale :

$C_{11}H_{18}O_8$	Calc.	C 57,391	H 7,804
	Tr.	57,413	6,766

Acide verbénalosidique et ses sels.

La solution aqueuse du verbénaloside est neutre au tournesol et à la phtaléine, mais, si on ajoute une quantité d'alcali insuffisante pour former le sel de l'acide verbénalosidique, la réaction, d'abord alcaline, devient progressivement neutre.

Voici une expérience :

A une solution de 2 g. de verbénaloside pour 50 cm³ d'eau, on ajoute 14 cm³ d'eau de baryte (10 cm³ = 0,2873 g. OBa) et l'on complète à 100 cm³ avec de l'eau distillée. La solution jaunit immédiatement. Sur 5 cm³ du liquide additionné de phtaléine, on dose en retour par de l'acide sulfurique N/10 la quantité de baryte non combinée au verbénaloside.

Immédiatement (cm ³ de SO ₄ H ₂ nécessaires.....)	2,6
5 minutes après.....	2,2
15 — —	1,5
30 — —	1,10
1 heure après	0,85
3 — —	0,40
6 — —	0,21
9 — —	0,14
24 — —	0,13
48 — —	0,13

La courbe de la figure 2 représente la réaction ci-dessus :

Figure 2. — *Neutralisation du verbénaloside par l'eau de baryte.*

En même temps, la saveur très amère du verbénaloside disparaît. Le verbénaloside se comporte comme une lactone, s'hydratant progressivement sous l'action d'un alcali pour donner un acide. Les corps obtenus sont les sels de l'acide verbénalosidique $C_{17}H_{26}O_{11}$.

Verbenalosidate de baryum. $(C_{17}H_{25}O_{11})_2Ba$. — La quantité de baryum fixé dans l'expérience ci-dessus pour 1 g. de verbénaloside est de 0,172 g. pour fournir 1,220 g. de sel de baryum (chiffre calculé pour 1,220 g. de verbénalosidate de baryum : 0,171 g.).

Verbénalosidate de sodium. $C_{17}H_{25}O_{11}Na$. — Si on remplace l'eau de baryte par de la soude décimale, la fixation de l'alcali se

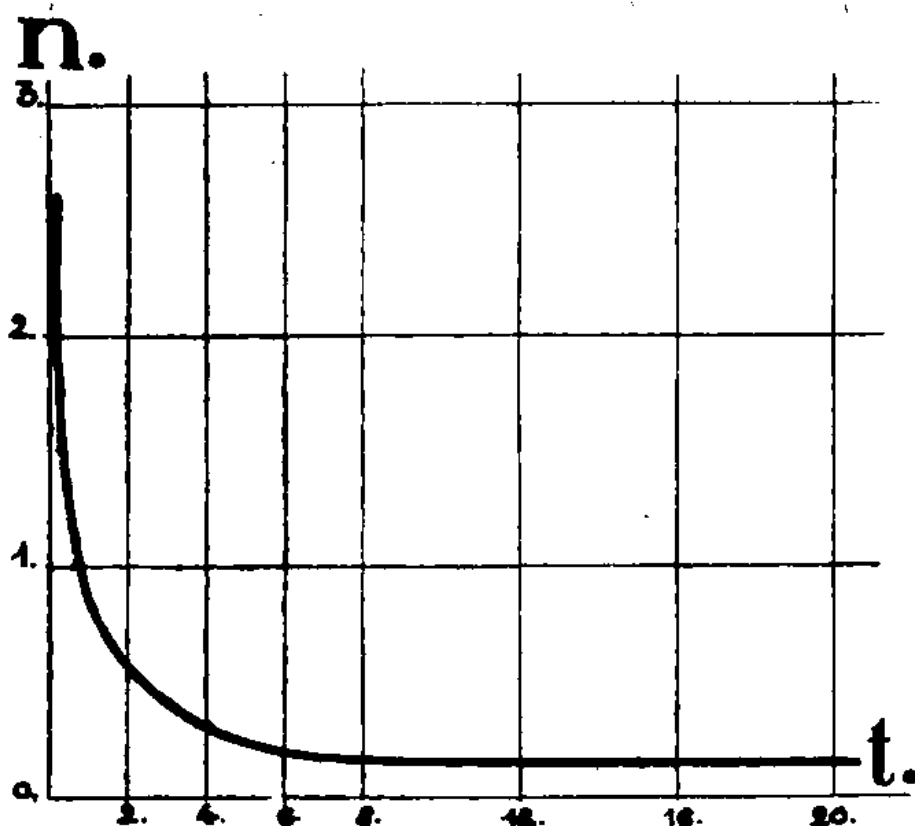


Fig. 2.

$x = \text{cm}^3 \text{ d'SO}_4\text{H}_2 \text{ N/10}$ nécessaires pour neutraliser l'excès de $\text{O}Ba$, non combiné au verbénaloside dans 5 cm^3 de solution.

$t = \text{temps en heures.}$

fait comme dans l'expérience précédente, 1 g. de verbénaloside donne 1,103 g. de sel de sodium fixant 0,0644 g. de sodium (chiffre calculé : 0,0592 g.).

Les solutions aqueuses de ces sels sont jaunes (*), elles se dessèchent dans le vide sulfurique sans cristalliser. Ces solutions ne sont plus amères, alors que la solution de verbénaloside l'est extrêmement. Elles se colorent en jaune rouge par addition de quelques gouttes de perchlorure de fer au dixième, coloration ne disparaissant pas par dilution.

Ces sels ont un pouvoir rotatoire stable :

Verbénalosidate de baryum	$[\alpha]_D = -161^{\circ},53$
— — — de sodium	$[\alpha]_D = -179^{\circ},03$

ils sont réducteurs, l'excès de liqueur cupro-alcaline se colorant en vert-noir comme avec le verbénaloside :

1 g. de verbénalosidate de baryum	réduit comme	0,6967 g. de glucose
1 g. de — — — de sodium	— — —	— — — 0,7060 g. — —

(*) Les lactones incolores ayant le caractère de pseudo-acides donnent des sels jaunes avec les alcalis après ouverture du pont lactonique.

Acide verbénalosidique.

A une solution de verbénalosidate de baryum exactement neutre on ajoute une quantité d'acide sulfurique N/10 correspondant strictement au baryum combiné. Il se fait un précipité de sulfate de baryum et la solution jaune devient incolore. On vérifie que la solution ne précipite ni par le chlorure de baryum ni par l'acide sulfurique. On centrifuge pour séparer le sulfate de baryum.

Cette solution incolore n'est pas amère, mais a une saveur légèrement acide. Elle rougit nettement le tournesol, décolore la phtaléine légèrement teintée par un alcali. Additionnée de quelques gouttes de perchlorure de fer au dixième elle se colore en jaune foncé, teinte ne disparaissant pas par dilution. Au microscope, ajoutée à une solution saturée de bicarbonate de sodium, entre lame et lamelle elle dégage des bulles d'anhydride carbonique.

Elle a une déviation gauche qui donnerait un pouvoir rotatoire de $[\alpha]_D = -168^{\circ},97$ pour l'acide verbénalosidique. ($\alpha = -6^{\circ},43'$, $\rho = 157,5 \text{ cm}^3$, $l = 2$, $p = 8,13 \text{ g.}$).

La solution est distillée dans le vide à basse température, l'extrait repris par de l'ester acétique anhydre. Ce solvant saturé est versé bouillant dans des flacons. Sur des amorces de verbénaloside il ne se forme pas de cristaux, mais, quelques jours plus tard, apparaît une cristallisation spontanée de petites aiguilles groupées en sphéro-cristaux.

Cristaux en aiguilles blanches à saveur acide très solubles dans l'eau, l'alcool, moins solubles dans l'ester acétique.

Point de fusion. — Sur produit recristallisé une fois dans l'ester acétique $+210^{\circ}$, $+212^{\circ}$ (point de fusion instantané au bloc Maquenne).

Pouvoir rotatoire. — Dans l'eau :

$[\alpha]_D^{25} = -185^{\circ},99$ ($\alpha = -4^{\circ},5'$, $\rho = 10 \text{ cm}^3$, $p = 0,1095 \text{ g.}$, $l = 2$, $t = 22^{\circ}$).

Pouvoir réducteur. — 1 g. réduit comme 0,9340 g. de glucose; l'excès de liqueur cupro-alcaline se colore en vert-noir.

La solution aqueuse additionnée de quelques gouttes de perchlorure de fer au dixième se colore en jaune serin.

Spectre d'absorption dans l'ultra-violet. — Cette courbe ressemble à celle du verbénaloside, on trouve sur elle la caractéristique de la fonction cétone avec un décalage vers le visible (v. fig. 8).

Analyse élémentaire et composition centésimale :

$C_{17}H_{22}O_{11}$	Calc.	C 50,263	H 6,403
	Tr.	50,673	5,869

Hydrolyse par l'émulsine :

Une solution.	a. verbénalosidique non recrist.....	2 g.
	Eau distillée q. s. p.	100 cm ³

a une déviation $\alpha = -7^{\circ},17'$ soit un $[\alpha]_D = -182^{\circ},08$ et un pouvoir réducteur correspondant à 1,804 g. de glucose (pour 100 cm³ de solution ou 2 g. d'a-verbénalosidique).

Elle est mise en ampoules de 50 cm³ avec 0,50 g. d'émulsine et

quelques gouttes de toluène. Les ampoules sont scellées une en présence d'air, l'autre avec un vide assez poussé et toutes deux placées à l'étuve à 33°.

Douze jours plus tard, l'ampoule contenant de l'air a un liquide ambré et une émulsine brune, celle avec le vide a un liquide incolore et une émulsine blanche.

Le liquide est déféqué au sous-acétate de plomb, il présente les caractéristiques suivantes :

$$\alpha = + 1^{\circ},10'$$

100 cm³ réduisent comme 1,533 de glucose (chiffres rapportés au liquide non déféqué).

L'acide verbénalosidique est hydrolysé par l'émulsine, c'est donc un glucoside β . Si la réaction s'opère en présence d'air, l'oxydase de l'émulsine colore l'aglucone formée.

Hydrolyse sulfurique.

L'acide verbénalosidique s'hydrolyse également par l'acide sulfurique à 2,50 g. pour 100 cm³ à la température de 100°.

Si on prolonge cette hydrolyse à 100°, il se fait un dégagement d'anhydride carbonique comme avec le verbénaloside.

Voici une expérience :

Une solution.	a. verbénalosidique.....	0,50 g.
	SO ₃ H ₂ à 2 g. p. 100 cm ³ q. s. p....	10 cm ³

est mise en deux ampoules de 5 cm³. Celles-ci sont scellées et chauffées 16 heures à 100°.

Une ampoule de 5 cm³ est brisée sous le mercure et les gaz recueillis et analysés :

Gaz dégagés.....	11,8 cm ³ (p = 758 mm., t = 23°)
CO ₂ absorbé par la soude....	10,3
Gaz restant.....	1,5

Ici comme pour le verbénaloside l'hydrolyse sulfurique prolongée entraîne une décarboxylation.

Acide verbénalique.

La solution d'hydrolyse par l'émulsine est traitée par l'éther, ce dernier après déshydratation par le sulfate de sodium desséché est évaporé. Dans l'extrait étheré on voit apparaître de très fines aiguilles cristallines parfois maclées d'acide verbénalique. Il m'a été impossible de les isoler.

L'extrait est repris par de l'eau dans laquelle il est assez peu soluble.

La solution obtenue a une réaction nettement acide, déplaçant l'acide carbonique d'une solution saturée de bicarbonate de sodium (au microscope). Elle se colore fortement en rouge légèrement

violacé par le perchlorure de fer dilué. Cette coloration se rapproche beaucoup de la réaction de Gerhardt donnée par le perchlorure de fer avec l'éther acétylacétique.

Cette solution nettement lévogyre, réduit fortement la liqueur cupro-alcaline, l'excès de réactif devenant noir.

Acétylverbénaloside.

Ce dérivé est obtenu par la méthode classique, action de l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium.

Dissolution des cristaux obtenus dans l'acétone qui additionnée d'eau abandonne des cristaux purs.

Alors que ce travail était effectué, B. Reichert et W. Hoffmann, en juin 1937 (5), donnaient aussi la préparation et les caractères de ce corps. Leurs résultats correspondent aux miens.

Ils préparent l'acétylverbénaloside par action de l'anhydride acétique sur une solution de verbénaloside dans la pyridine, précipitation du dérivé acétylé par l'acide sulfurique à 5 0/0, lavage à l'eau, puis cristallisation du produit dans un peu d'alcool.

Cristaux en aiguilles, à saveur amère, assez solubles dans l'eau chaude, très peu dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool, l'acétone, l'acide acétique et l'éther.

Point de fusion. — Sur le produit recristallisé une fois : + 131° (fusion instantanée au bloc Maquenne). + 133° (B. Reichert et W. Hoffmann).

Pouvoir rotatoire. — Dans l'alcool à 90° C : $[\alpha]_D^{20} = -133^{\circ},71$ ($\alpha = -3^{\circ}14'$, $p = 0,1209$ g., $v = 10$ cm³, $l = 2$, $t = 20^{\circ}$).

Analyse élémentaire et composition centésimale :

Calculé pour un :

	CO/0	HO/0
Tétraacétylverbénaloside : $C_{17}H_{20}O_8$ (O.CO.CH ₃) ₄ ...	53,93	5,80
Pentaacétylverbénaloside : $C_{17}H_{18}O_8$ (O.CO.CH ₃) ₅ ...	54,16	5,73
Trouvé I.....	52,54	5,86
— II.....	53,49	5,79
— III.....	53,99	5,81

Les résultats trouvés ne permettent pas de savoir s'il s'agit d'un dérivé tétra- ou pentaacétylé.

Le dosage des acétyles fixés dans le corps obtenu m'ont donné des résultats inférieurs à ceux admis pour un tétra- ou un pentaacétylverbénaloside, B. Reichert et W. Hoffmann n'ont pas été plus heureux (5).

Cela n'a rien d'étonnant lorsqu'on sait que le verbénaloside possède une fonction cétone; J. Rabaté (4) a montré que le dosage des acétyles pour les hétérosides possédant une fonction aldéhydique ou cétonique était entaché d'erreur par défaut.

Hydrolyse par l'émulsine. — Une solution d'acétylverbénaloside 0,501 g. dans 100 cm³ d'un mélange acétone 25, eau q. s. p. 100 cm³ est mise en ampoule en présence de 0,50 g. d'émulsine.

Examinée après un mois à 33°, la solution ne présentait aucune trace d'hydrolyse.

Oxime du verbénaloside.

L. Bourdier (1) prépare ce corps à froid de la façon suivante :

Le mélange :

Verbénaloside.....	2,50 g.
Eau distillée	12 cm ³
Chte d'hydroxylamine.....	2 g.
Soude.....	1,20 g.

après dissolution, est abandonné au repos. 48 heures après des cristaux apparaissent. Ceux-ci recueillis, lavés à l'eau, à l'alcool puis à l'éther pèsent ; 0,48 g.

Des préparations faites à chaud, en utilisant l'alcool comme solvant et en présence d'oxyde de zinc, ne m'ont pas donné de bons résultats.

Caractères physiques. — Cristaux en lames rectangulaires, insipides, insolubles dans l'eau, très peu solubles dans l'alcool et l'acétone. L'insolubilité de l'oxime a empêché d'établir son poids moléculaire par cryoscopie, même par la méthode de Rast, car elle est insoluble dans le camphre.

Ces cristaux se décomposent sans fondre vers $+155^{\circ}$ (L. Bourdier), 0,02 g. d'oxime dissous dans 5 cm³ de la liqueur alcaline de Bertrand et additionnés de 5 cm³ de liqueur cuprique donnent une réduction immédiate à froid.

Analyse élémentaire et composition centésimale :

Calculé pour C ₁₇ H ₂₃ O ₁₀ N (*)	C 50,62	Trouvé	C 44,28; 44,20
	H 6,20		H 6,10; 6,08
	N 3,47		N 19,06; 19,11

On voit que la quantité d'azote de ce corps est considérable, il y a fixation de plusieurs molécules d'hydroxylamine sur celle du verbénaloside. Ce fait explique le très faible rendement obtenu dans la préparation par la technique de L. Bourdier. J'ai renouvelé cette préparation en augmentant les proportions de soude et de chlorhydrate d'hydroxylamine par rapport à l'hétéroside et ai pu ainsi plus que tripler le rendement.

L'insolubilité de l'oxime dans l'eau et son peu de solubilité dans le mélange acétone et eau m'ont empêché de vérifier si l'émulsine pouvait l'hydrolyser.

Examen comparé des spectres d'absorption dans l'ultra-violet du verbénaloside, de l'acide verbénalosidique, du tétrahydroverbénaloside et du verbénalol (v. fig. 3).

Cette comparaison permet de rapprocher les deux premiers.

Dans les deux, on retrouve la courbe caractéristique de la fonction cétone avec un décalage vers le visible pour l'acide verbéna-

(*) Analyses effectuées sur des échantillons provenant de préparations différentes.

losidique. L'ouverture du pont lactonique entraîne la différence. Dans le spectre de l'hydroverbénaloside la partie courbe correspondant à la fonction cétone a disparu.

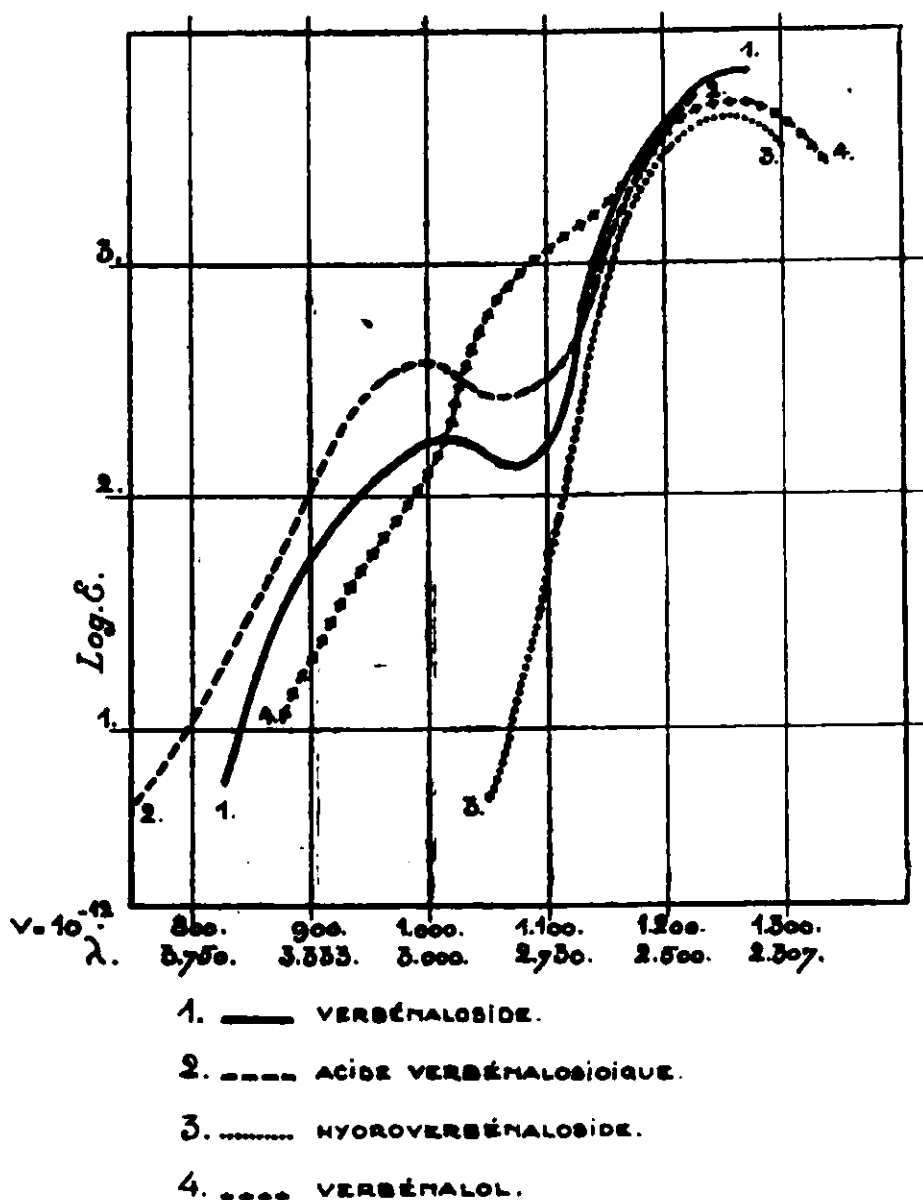


Fig. 3.

Spectres d'absorption dans l'ultra-violet
(déterminés dans le laboratoire de M^{me} Ramart-Lucas).

Le spectre du verbénalol est différent des précédents sauf dans la partie la plus élevée des courbes. Il doit y avoir une modification de la structure moléculaire au cours de l'hydrolyse même fermentaire. L'existence des deux formes du -CO- décelé dans la molécule, cétonique dans un cas, énolique dans l'autre, est-elle suffisante pour expliquer la différence des deux spectres ?

Des expériences en cours permettront, j'espère, de compléter nos connaissances sur ce point.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) BOURGIER L., *Thèse Doct. Univ. (Pharm.)*, 1908, Levé, Paris.
- (2) CHEYMOL J. *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 55, 000.
- (3) DELÉPINE M. et HOREAU A., *C. R. Acad. Sc.*, 1935, 201, 1301.
- (4) RABATÉ J., *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 2113.
- (5) REICHERT B. et HOFFMANN W., *Arch. Pharm.*, 1937, 275, 474.

(Laboratoire de chimie de la Faculté de Médecine de Paris.)

N° 77. — Sur les diméthylloxindoles;
par MM. A. WAHL et V. LIVOVSKI

(18.1.1938.)

Dans le but de généraliser les réactions des oxindoles, des isoindigos, des isatyles et autres dérivés on a préparé les diméthylloxindoles. On les obtient en cyclisant les chloracétyl méta et para-xyldines par Cl_3Al . On trouve dans la littérature la description d'un produit appelé carbomésyle préparé par Wispek en 1883, qui, d'après son mode de formation devrait être identique avec le diméthyl-5.7-oxindole; or il en diffère par ses propriétés. La répétition des essais de Wispek a permis de les confirmer, il y a donc une isomérisation qui se produit lors de la cyclisation par Cl_3Al et celle-ci paraît résulter de la migration des groupes CH_3 .

Depuis que la mobilité des atomes d'hydrogène de la fonction méthylénique de l'oxindole a été établie par l'un de nous et P. Bagard (1) en 1909, l'oxindole et ses dérivés ont été l'objet d'un grand nombre de recherches. C'est ainsi que la préparation des isoindogénides et des isoindigos a été généralisée aussi bien en France, avec divers collaborateurs, qu'à l'étranger, particulièrement par Stollé et ses élèves. D'autre part, l'obtention facile des isatyles et des sulfoisatyles a permis d'en étudier les transformations et de fixer la constitution de ce groupe de composés.

Ces recherches avaient porté jusqu'ici, outre l'oxindole lui-même, sur les chloro-oxindoles, les méthyl-oxindoles, les naphthyl-oxindoles, les oxindoles substitués à l'azote (2).

L'un de nous, M. Livovski, a entrepris l'étude des diméthylloxindoles, dont les résultats sont décrits dans ce mémoire.

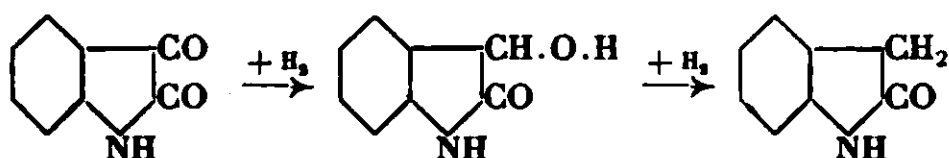
La préparation des oxindoles qui, autrefois, présentait l'inconvénient d'être longue, tout en fournissant de mauvais rendements, a été beaucoup améliorée par différents auteurs. Ainsi, pour les premières recherches de 1909, l'oxindole avait été obtenu en suivant la méthode indiquée par Reissert (3), c'est-à-dire condensa-

(1) A. WAHL et P. BAGARD, *Bull. (4)*, 1909, 1033.

(2) Pour la bibliographie complète, A. WAHL. Conférence sur l'isoindigo *Bull. (5)*, 1935, 2, 1221.

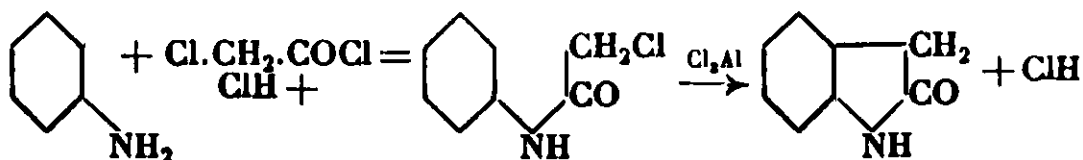
(3) REISSERT, *Ber.*, 1897, 30, 1031.

tion de l'orthonitrotoluène avec l'oxalate d'éthyle par l'éthylate de sodium, oxydation de l'acide o-nitrophénylpyruvique et réduction de l'acide o-nitro-phénylacétique ainsi obtenu. Quelques années plus tard, Marschalk (4) parvint à un procédé plus commode par lequel il obtenait l'oxindole par la réduction progressive de l'isatine. Celle-ci traitée par l'hydrosulfite de sodium fournit le dioxindole avec un bon rendement et finalement le dioxindole est transformé en oxindole par l'amalgame de sodium.



Cependant, quand on applique ces réactions aux isatines homologues, aux naphtisatines, ou aux isatines substituées, on se trouve arrêté par la difficulté qu'on éprouve pour transformer les dioxindoles en oxindoles.

Les oxindoles sont devenus des composés d'un accès facile depuis que Stollé a montré qu'ils peuvent être obtenus par la cyclisation des dérivés chloro-acétylés des amines aromatiques primaires. Ainsi, l'oxindole lui-même résulte des réactions suivantes :



Les dérivés chloracétylés s'obtiennent aisément par l'action du chlorure de chloracétyle sur les amines et la cyclisation est réalisée par le chlorure d'aluminium (5). Ce procédé s'applique aux amines substituées et paraît constituer par conséquent un procédé général de préparation des dérivés de l'oxindole. Nous l'avons utilisé pour préparer les diméthylloxindoles au départ des xylidines. La méta et la paraxylidine ont d'abord été transformées en dérivés chloracétylés, en les traitant par le chlorure de chloracétyle en milieu benzénique suivant le procédé décrit par Tommasi (6).

Paraxylidine. La pureté de la paraxylidine se trouvait vérifiée par le point de fusion de son dérivé acétylé (F. 139°) et de celui de son dérivé chloracétylé (F. 151°).

La réaction du chlorure d'aluminium a été effectuée dans les conditions suivantes : 30 g. de chloracétyl-paraxylidine sèche sont chauffés avec 45 g. de chlorure d'aluminium anhydre et broyés dans un ballon fermé par un verre de montre et placé dans un

(4) MARSCHALK, *Ber.*, 1912, 45, 582 et 1481.

(5) STOLLÉ, *Ber.*, 47, 2120; *J. prakt. Chem.*, 1932, 105, 137, et 128, 1136 et 1345.

(6) TOMMASI, *Bull.* (2), 1872, 19, 400.

bain d'huile. On élève la température de manière à atteindre 170° en une demi-heure, il se dégage de l'acide chlorhydrique et quand le dégagement se ralentit, on monte jusqu'à 200-220°. Le produit est refroidi, on y ajoute lentement de l'eau glacée, le produit se détache alors généralement, on le broie et le lave à l'eau légèrement chlorhydrique puis à l'eau bouillante. Quand tous les sels métalliques ont été éliminés, on distille dans le vide : le produit passe vers 200-210° sous 15 mm. Il est recristallisé dans le benzène d'où il recristallise en bâtonnets blancs fondant à 159°. Le rendement en produit brut est voisin de 80 0/0 de la théorie.

Analyses (7)

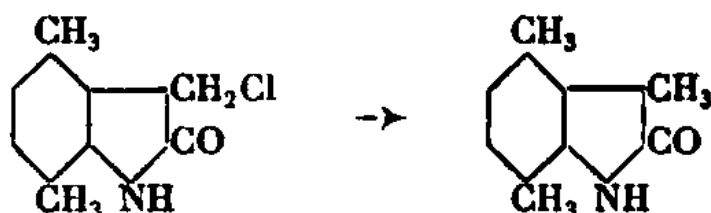
I — 0,0670 g. de substance ont donné 0,1833 g. de CO₂ et 0,0417 de H₂O.

II — 0,1070 g. ont dégagé 8,25 cm³ d'azote à 20° sous 770 mm.

D'où trouvé :	C = 74,60	calculé pour C ₁₀ H ₁₁ ON	C = 74,53
	H = 6,97		H = 6,83
	N = 8,78		N = 8,70

Le diméthylloxindole est presque insoluble dans l'eau froide et peu soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool, l'acétone, le chloroforme et le benzène. On peut le distiller dans le vide et il bout à 205-210° sous 15 mm.

D'après son mode de formation, on doit lui attribuer la formule :



c'est-à-dire celle du *diméthyl-4.7-oxindole*.

Métaxyldine.

La chloracétylmétaxyldine a été traitée par le chlorure d'aluminium dans les conditions qui viennent d'être décrites pour la chloracétylparaxyldine.

Le diméthylloxindole ainsi obtenu est recristallisé dans le benzène d'où il se dépose en lamelles F. à 153°.

Analyses.

I — 0,0639 g. de substance ont donné 0,2287 de CO₂ et 0,0518 de H₂O

II — 0,1190 de substance ont dégagé 9,3 cm³ d'azote mesuré à 22° sous 754 mm.

D'où trouvé :	C = 74,34	H = 6,86	N = 8,74
Calculé pour C ₁₀ H ₁₁ ON :	C = 74,53	H = 6,83	N = 8,70

Le mode de préparation de ce diméthylloxindole permet de penser que sa constitution est représentée par la formule :

(7) Toutes les analyses ont été faites d'après la méthode semi-microchimique de MM. A. Wahl et Sisley, *Bull.*, (4), 1928, 43, 1279.



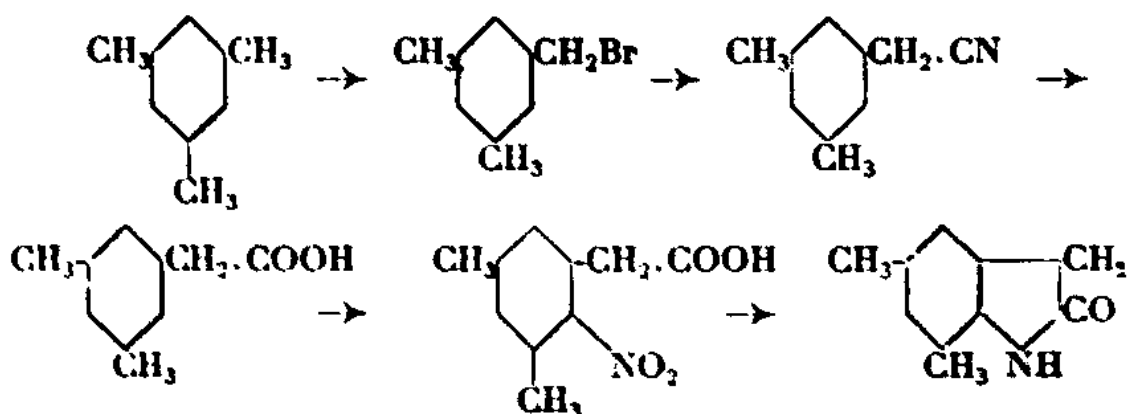
et qu'il s'agit par conséquent du *diméthyl-5.7-oxindole*.

Ce composé ainsi que le diméthylloxindole qui provient de la paraxylidine présente bien tous les caractères des oxindoles, ils nous ont fourni des isolindigénides qui seront décrits plus loin. Mais si leur caractère d'oxindoles se trouve ainsi établi, la constitution du reste de la molécule, c'est-à-dire la position des groupes méthyle ne paraît nullement certaine.

En effet, parmi la liste des nombreux composés qui répondent à la formule brute du diméthylloxindole $C_{10}H_{11}ON$, se trouve un produit désigné sous le nom de *Carbomesyle* et qui, d'après son mode de formation devrait constituer le *diméthyl-5.7-oxindole*. Or, d'après la description, il en est assez différent : le carbomesyle fond à 232° , notre diméthylloxindole fond à 153° . Comme la préparation du carbomesyle est un travail déjà ancien, que Wispek, son auteur, n'en a fait qu'une étude des plus sommaires, nous avons repris cette préparation.

Préparation du carbomesyle.

Wispek (8) a obtenu le carbomesyle par la succession des réactions suivantes : Le mésitylène est bromé dans la chaîne latérale, le bromure de mésityle transformé en cyanure, et celui-ci en acide diméthylphénylacétique; cet acide est nitré et par réduction ultérieure, l'acide aminé perd une molécule d'eau et fournit le carbomesyle. Ces réactions sont par conséquent les suivantes :



Nous avons fait l'étude de ces diverses réactions et nous en avons contrôlé l'exactitude.

Partant du mésitylène pur nous l'avons traité par le brome à chaud. Wispek opérait à $135-140^\circ$, mais, dans ces conditions, le brome se fixe partiellement sur le noyau; il est préférable d'élever la température jusqu'à l'ébullition du mésitylène, c'est-à-dire vers

160-165°, comme l'indique Carré (9). Le bromure de mésityle est séparé par distillation fractionnée, il bout à 112° sous 15 mm., se solidifie par refroidissement en belles aiguilles blanches, F. à 40°.

Le cyanure de mésityle se prépare en traitant le bromure précédent par le cyanure de potassium en solution hydroalcoolique. Cette réaction peut se faire par simple ébullition au réfrigérant à reflux (Carré) ou en tube scellé (Robinet) (10). Nous avons essayé les deux méthodes, mais tandis que Carré saponifiait directement le nitrile sans l'isoler, nous avons séparé ce nitrile et vérifié sa pureté par l'analyse.

On dissout 65 g. de bromure de mésityle dans l'alcool à 60° et ajoute par petites portions, dans la solution bouillante, 30 g. de cyanure de potassium pulvérisé. On continue l'ébullition pendant 3 heures puis distille la majeure partie de l'alcool, et reprend par de l'éther. Celui-ci est distillé au bain-marie et le résidu est fractionné dans le vide. Le cyanure de mésityle bout à 132° sous 15 mm. et recristallisé dans l'éther de pétrole il forme des prismes incolores F. à 45°.

Analyses.

0,0984 de substance ont fourni 0,2914 de CO_2 et 0,0636 de H_2O
 d'où trouvé : C = 82,44 H = 7,58 Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}$
 C = 82,76 H = 7,59

En opérant dans l'autoclave, nous avons observé la formation d'un composé cristallisé qui s'est révélé comme étant l'amide provenant de l'hydratation du nitrile. Cette amide n'étant pas décrite, nous indiquons les conditions dans lesquelles elle s'est formée.

On introduit dans un autoclave muni d'un agitateur mécanique, 45 g. de bromure de mésityle, 300 cm³ d'alcool à 70° et 100 g. de cyanure de potassium et l'on chauffe à 120-125° (température intérieure) pendant 6 heures. Après refroidissement, on trouve des cristaux blancs et un liquide brunâtre qui est distillé dans le vide pour chasser l'alcool. Repris par l'eau, il laisse une huile de laquelle on a séparé 12 g. de bromure de mésityle inaltéré, 5 g. de nitrile, 2,5 g. d'acide diméthylphénylacétique et un résidu de 5 g. Les cristaux pesant 10 g. sont lavés à l'éther et recristallisés dans l'alcool; les cristaux blancs fondent à 153°.

Analyses.

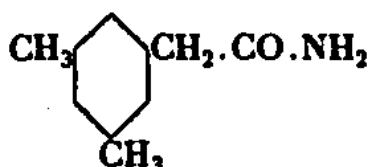
I — 0,1000 g. de substance ont fourni 0,2690 de CO_2 et 0,0737 de H_2O .
 II — 0,0794 g. de substance ont fourni 0,2147 g. de CO_2 et 0,0594 H_2O .
 III — 0,1090 g. de substance ont fourni 0,2928 g. de CO_2 et 0,0782 H_2O .

D'où trouvé : C = 73,37; 73,74; 73,25 et H = 8,19; 8,86; 8,03.
 Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}$: C = 73,63 et H = 7,96.

La composition élémentaire ainsi que les caractères du produit sont ceux de la *diméthyl-2.5-phénylacétamide*.

(9) CARRÉ, *Bull.* (4), 1910, 7, 842.

(10) ROBINET, *Bull.* (2), 1883, 40, 316.



En effet, l'hydrolyse par la sonde hydroalcoolique en autoclave à 110°, donne un acide identique avec celui que l'on obtient en hydrolysant le nitrile. Cet acide recristallisé dans l'alcool, forme des cristaux incolores fondant à 101°. Wispek indique 100°, Robinet 97°, et Carré 103°. Pour plus de certitude cet acide a été analysé.

Analyse.

0,1036 de substance ont fourni 0,2770 de CO₂ et 0,0675 de H₂O

d'où trouvé : C = 72,92 H = 7,24
calculé pour C₁₀H₁₂O₂ : C = 73,17 H = 7,31

C'est l'acide diméthyl-3.5-phénylacétique.

La nitration a été effectuée selon les indications de Wispek par l'acide nitrique étendu et bouillant (1 volume HNO₃ à 48° B° + 2 volumes d'eau). Tandis que Wispek a isolé l'acide nitré sous la forme de son sel de baryum nous l'avons retiré de la solution même, concentrée à moitié de son volume de laquelle il recristallise par refroidissement en fines aiguilles incolores. Recristallisé dans l'alcool, il fond à 139° comme celui de Wispek.

Analyse.

0,1160 g. de substance ont dégagé 6,75 cm³ d'azote à 20° sous 764 mm.

D'où trouvé : N = 6,66
Calculé pour C₁₀H₁₁O₂N : N = 6,70

Cet acide nitro-diméthyl-phénylacétique est ensuite réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique; le produit, qui se dépose par refroidissement, est recristallisé dans l'alcool ou le benzène et forme alors des tablettes incolores. F. à 234°, Wispek indique 232°.

Analyses.

I — 0,0668 g. de substance ont fourni 0,2630 g. de CO₂ et 0,0600 de H₂O.

II — 0,0760 de substance ont dégagé 5,8 cm³ d'azote à 20° sous 758 mm.

III — 0,1076 de substance ont dégagé 8,03 cm³ d'azote à 20° sous 760 mm.

IV — 0,0970 de substance ont dégagé 7,25 cm³ d'azote à 21° sous 760 mm.

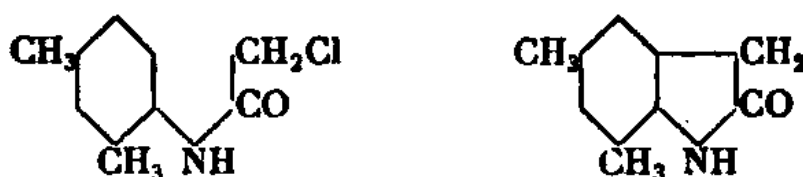
D'où trouvé : C = 74,66; H = 6,88; N = 8,66; 8,52; 8,47
Calculé pour C₁₀H₁₁ON : C = 74,53; H = 6,83; N = 8,70.

Ainsi, le produit obtenu présente bien la composition et le point de fusion attribués au carbomésyle par Wispek.

Nous en avons de plus déterminé le poids moléculaire au sein de l'acide acétique.

Poids moléculaire. — 0,5137 g. de substance dissoute dans 24,320 g. d'acide acétique ont provoqué un abaissement du point de congélation de 0,52. D'où, en appliquant la formule $M = K \frac{P}{C}$ on trouve $M = 158$ alors que le poids moléculaire théorique pour C₁₀H₁₁ON est 161.

Le carbomésyle ainsi obtenu devrait constituer le diméthyl-5.7-oxindole et devrait, par conséquent être identique avec celui qui résulte de la cyclisation de la chloracétyl-méta-xylidine.



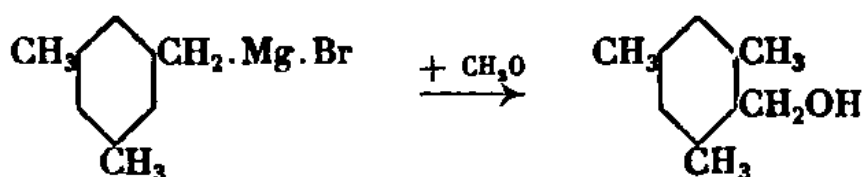
Mais, comme il a été indiqué, ces deux produits sont isomères et non pas identiques.

Pour expliquer cette singularité, deux hypothèses sont possibles : ou bien la réaction de Wispek conduit bien au diméthyl-5.7-oxindole, et alors il a dû se produire une anomalie dans le cours de la cyclisation de Stollé, ou au contraire, c'est cette dernière réaction qui fournit bien le diméthyl-5.7 et alors, c'est dans la réaction de Wispek que réside une anomalie.

Nous avons cherché dans laquelle des réactions appliquées par Wispek il aurait pu se produire une isomérisation, d'ailleurs peu probable. La formation du cyanure de mésityle au départ du bromure est tout à fait régulière; la saponification du nitrile a donné l'acide diméthyl-3.5-phénylacétique. Or, nous avons reproduit ce même acide par une voie différente : le bromure de mésityle a été traité par le magnésium au sein de l'éther anhydre et le bromure de diméthylbenzylmagnésium saturé par l'acide carbonique sec à 0°.

On obtient ainsi un acide fondant à 101°, identique avec l'acide diméthyl-3.5-phénylacétique venant de l'hydrolyse du nitrile.

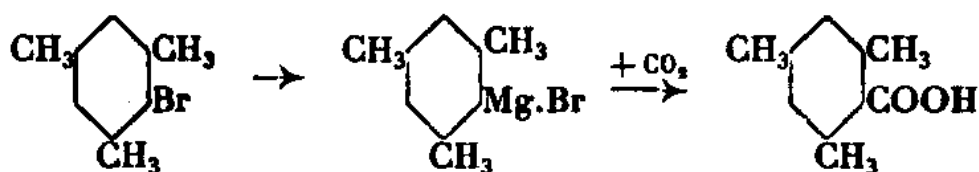
Mais on connaît des cas de réactions de Grignard, de ce genre, qui s'accompagnent de transpositions moléculaires; notamment, les migrations de la fonction alcool primaire lors de l'action du trioxy-méthylène sur le benzyl-magnésium qui fournit l'alcool ortho-toluique au lieu de l'alcool phénylacétique. Précisément, dans le cas du bromure de mésityl-magnésium, Carré (11) a montré que la même transposition conduit, non pas à l'alcool diméthyl-phényl-éthylque, mais au mésitylcarbinol.



Bien qu'on n'ait pas signalé de telle transposition dans le cas de la synthèse des acides, il était bon de lever toute incertitude. En admettant la possibilité d'une isomérisation lors de l'action de CO₂ sur le bromure de diméthylbenzyl-magnésium, on aurait dû obtenir, non pas l'acide diméthylphénylacétique, mais l'acide triméthylbenzoïque. Cet acide est connu, et diffère de son isomère.

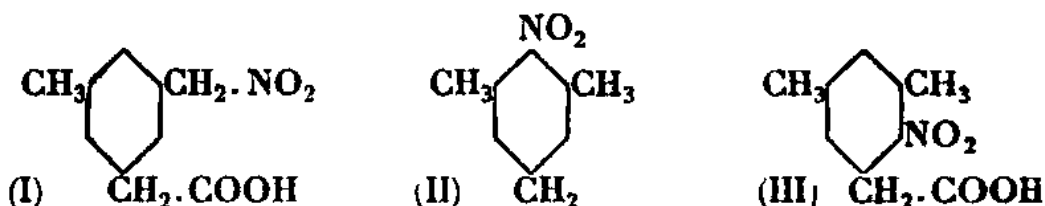
(11) CARRÉ (*loc. cit.*).

Afin de pouvoir les comparer, nous avons préparé l'acide triméthyl-2.4.6-benzolique en appliquant la réaction de Grignard au bromomésitylène.



On a utilisé du bromomésitylène pur, débarrassé des traces du dérivé bromé dans la chaîne latérale, par ébullition avec le nitrate d'argent en solution alcoolique. L'acide obtenu, recristallisé dans l'alcool fond à 154°, comme indiqué dans la littérature et diffère naturellement de l'acide diméthylphéoylacétique.

Les deux derniers termes des réactions de Wispek sont la nitration de l'acide diméthyl-phénylacétique et la réduction du dérivé nitré. La nitration effectuée à chaud par l'acide nitrique étendu pourrait, dans ces conditions, introduire un groupe nitré dans un méthyle (I) ou dans le noyau dans lequel deux positions sont possibles (II et III).



Mais, lors de la réduction, cette réaction s'accompagne de la perte d'une molécule d'eau, seule la constitution III permet une explication puisque le poids moléculaire du carbomésyle est celui d'une mol. simple. On arrive ainsi à la conclusion que le carbomésyle est bien du diméthyl-5.7-oxindole. Ce composé présente d'ailleurs bien les réactions de la fonction méthylénique des oxindoles ainsi qu'il résulte de ce qui suit.

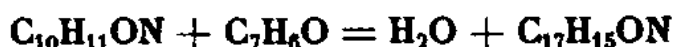
Condensation avec la benzaldéhyde.

On mélange en solution alcoolique le carbomésyle et la benzaldéhyde, en proportions moléculaires, on y ajoute une ou deux gouttes de pipéridine et chauffe au bain-marie. La solution jaunit et on peut isoler un corps orangé qui, recristallisé dans le benzène, fond à 235°.

Analyses.

- I — 0,0879 de substance ont fourni 0,2645 g. de CO₂ et 0,0487 de H₂O.
 II — 0,1008 g. de substance ont dégagé 5,1 cm³ d'azote mesuré à 23° sous 756 m/m.
 D'où trouvé : C = 82,07 H = 6,15 N = 5,59 Calculé pour C₁₇H₁₅ON
 C = 81,93 H = 6,02 N = 5,62

Il y a donc une condensation suivant l'équation :



Cette réaction, comme avec tous les oxindoles s'effectue en chauffant les corps réagissants en solution acétique additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique. Il se dépose une poudre brune qui, recristallisée dans le nitrobenzène, forme une poudre microcristalline rouge-brun.

Analyses.

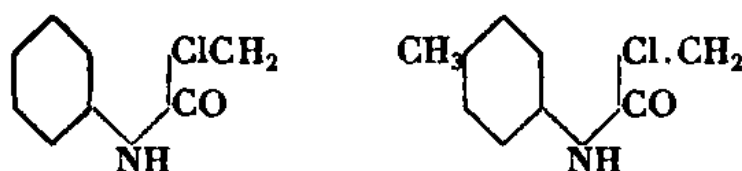
I — 0,0750 g. de substance ont fourni 0,2036 g. de CO_2 et 0,0328 H_2O .
 II — 0,0824 g. de substance ont dégagé 7,0 cm^3 d'azote à 23° sous 760 mm.
 D'où trouvé C = 74,04 H = 4,86 N = 9,53
 Calculé pour $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$: C = 74,48 H = 4,83 N = 9,66

La formation de ces dérivés montre que le carbomésyle se comporte véritablement comme un oxindole de telle sorte que rien ne permet de mettre en doute qu'il constitue le vrai diméthyl-5,7-oxindole.

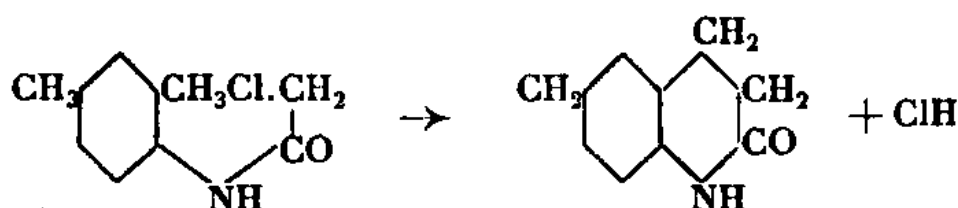
Mais alors, ceci nous oblige logiquement à penser que l'anomalie constatée, a son origine dans la cyclisation de la chloracétyl-métaxylylidine. Nous avons alors porté notre attention sur la réaction de Stollé avec le chlorure d'aluminium.

La cyclisation de Stollé.

Lorsqu'on traite la chloracétylaniline par le chlorure d'aluminium, on constate le dégagement abondant d'acide chlorhydrique et on peut isoler aisément de l'oxindole avec un très bon rendement qui dépasse 80 0/0 de la théorie. La même réaction, appliquée à la chloracétyl-para-toluidine fournit un composé qui a été considéré comme étant le méthyl-5-oxindole F. à 168° (12). Dans ces réactions, la cyclisation se fait par élimination d'un atome d'hydrogène du noyau aromatique.

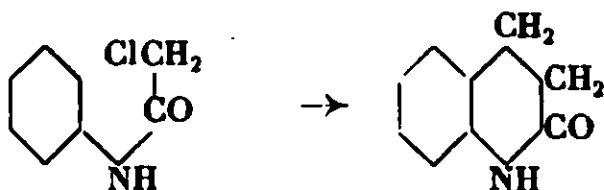


Mais, lorsqu'il s'agit de la cyclisation du dérivé chloracétylé d'une amine qui porte un groupe méthyle voisin de l'azote comme c'est précisément le cas de la métaxylylidine, il existe aussi la possibilité du départ d'un atome d'hydrogène de ce groupe méthyle. Malgré son peu de vraisemblance, il convient cependant de l'envisager. Elle se produirait alors de la manière suivante :

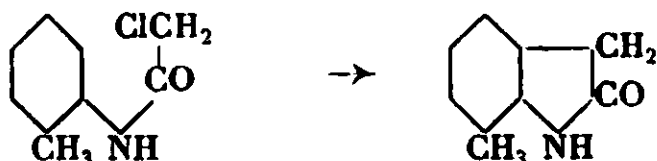


et fournirait le méthyl-6-dihydrocarbostyryle.

Ce composé n'est pas connu, il n'est donc pas possible de le comparer au produit de la cyclisation de la chloracétyl-métaxyldine ni d'en connaître les réactions. Par contre, son homologue inférieur, le dihydrocarbostyryle, est facile à préparer et a été déjà décrit par Friedländer et Weinberg (13). Nous en avons préparé un échantillon d'après ces auteurs, en réduisant l'acide ortho-nitrocinnamique et nous avons pu constater que ce composé ne présente pas les réactions des oxindoles, en particulier, il ne se condense pas avec la benzaldéhyde. Enfin, si la cyclisation de Stollé devait se produire sur un groupement CH_3 , on devrait obtenir du dihydrocarbostyryle par l'action du chlorure d'aluminium sur la chloracétyl-ortho-toluidine.



Or, le produit obtenu par cette réaction a été décrit par Stollé comme étant la méthyl-7-oxindole dont il possède d'ailleurs, tous les caractères.



Le produit de Stollé fond vers 200° et ce point de fusion a été confirmé par Faivret qui a obtenu le méthyl-7-oxindole par dédoublement de la diméthyl-7.7'-disulfisatyde par la pyridine; il a trouvé comme point de fusion : $202-203^\circ$ (14). Enfin, le point de fusion du dihydrocarbostyryle est de $163-164^\circ$, et celui du mélange de ce produit avec le méthyl-7-oxindole est fortement abaissé. Tandis que le dihydrocarbostyryle ne donne pas de dérivé benzyldénique, le méthyl-7-oxindole de Stollé, ainsi que celui de Faivret fournit un benzyldène-méthyl-7-oxindole, fondant chacun à 234° , ainsi que leur mélange.

On en conclut que la cyclisation des chloracétylamines se produit bien sur le noyau aromatique.

Il ne reste plus qu'une explication possible de l'anomalie constatée dans le cas de la méta-xylidine, c'est que, en même temps que le chlorure d'aluminium a formé la chaîne oxindolique, il a provoqué le déplacement de l'un des groupes méthyles. Bien que ce fait soit inattendu il est loin d'être exempt d'analogies, car on sait que les transpositions moléculaires ont été fréquemment observées dans les réactions que provoque le chlorure d'aluminium.

Il serait trop long de les citer toutes, nous mentionnerons seule-

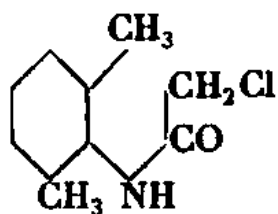
(13) FRIEDLANDER et WEINBERG, *Ber.*, 15. 1423.

(14) FAIVRET. Thèse, Paris (1926).

ment la migration des groupe acétyie et chloracétyle observée par Fries et ses collaborateurs quand on fait agir Cl_3Al sur les acétyl ou chloracétyl phénols (15). Cette même transposition a été observée récemment chez les acyl-oxy-diphényles par Fieser et Bradsher (16) et par Hey et Jackson (17). Mais la migration du groupe méthyle sous l'influence du chlorure d'aluminium est connue depuis 1884, époque à laquelle Anschütz et Immendorf (18) ont constaté que Cl_3Al , transforme le toluène en un mélange de benzène et de xylène. Le xylène lui-même fournit du toluène et des carbures plus élevés (19). Un cas très curieux de migration est fourni par la condensation de l'anhydride phtalique avec les trois bromotoluènes; quel que soit l'isomère que l'on fait réagir, on obtient un même acide *p*-bromo-méthyl-ortho-benzoïque (19a).

Enfin, Ipatief et Pinès (20) ont signalé récemment l'échange d'un groupe alcoyle avec un groupe cyclohexyle en chauffant un alcoyl-benzène avec du cyclohexane et du chlorure d'aluminium.

Une telle migration de groupes alcoylés n'a pas encore été signalée dans la série des oxidoies, à notre connaissance, tout au moins. Afin de nous rendre compte d'une telle possibilité nous avons songé à examiner le cas d'une amine telle que la métaxyldine vicinale, ou diméthyl-1.3-amino-2-benzène. Dans ce cas, la cyclisation du dérivé chloracétylé ne devrait pas être possible; si elle se produit, ce ne peut être que par le déplacement d'un CH_3 .



Or, en chauffant 12 g. de ce dérivé chloracétylé qui fond à 145° , (dérivé acétylé F. 176° . Littérature F. $174-176^\circ$) avec son poids de chlorure d'aluminium et traitant comme d'habitude, on obtient un composé blanc qui, recristallisé dans l'eau, l'alcool et le benzène forme des cristaux fondant à 170° .

Analyses.

I — 0,0612 g. de substance ont fourni 0,2229 g. de CO_2 et 0,0304 de H_2O

II — 0,0847 g. de substance ont dégagé 6,5 cm^3 d'azote mesuré à 19° sous 744 mm.

D'où trouvé : C = 74,86 H = 7,89 N = 8,68

Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}$: C = 74,86 H = 7,86 N = 8,70

(15) PRIES et PFAFFENDORF, *Ber.*, 1910, 43, 214. — FRIES et FINK, *id.*, 1908, 41, 4272. — FRIES et FRELLSTEDT, *id.*, 1921, 54, 717.

(16) FIESER et BRADSHAW, *Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 1738.

(17) HRY et JACKSON, *Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 802.

(18) ANSCHÜTZ et IMMENDORF, *Ber.*, 1884, 37, 2816, et 1885, 18, 662.

(19) FRANZ, FISCHER et NIOGEMANN, *Ber.*, 1916, 49, 1475.

(19a) HELLER, *Ber.*, 1912, 45, 792.

(20) IPATIEF et PINÈS, *Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 56. — IPATIEF et KOMAROWSKI, *id.*, 1937, 59, 720.

Ainsi, le composé obtenu possède la composition d'an diméthyl-oxindole. Mais il en présente aussi le caractère car il fournit avec la benzaldéhyde un *dérivé benzylidénique*. En effet, quand on le chauffe en solution alcoolique (méthylique) avec de la benzaldéhyde et une goutte de pipéridine ou d'acide chlorhydrique, il se forme un composé solide qui, recristallisé dans l'alcool méthylique se présente en fines aiguilles jaunes F. 212°.

Analyse.

0,0821 de substance ont fourni 0,2475 g. de CO_2 et 0,0450 de H_2O

D'où trouvé : C = 82,22 H = 6,09

Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ON}$: C = 81,93 H = 6,02

Il paraît ainsi démontré que le dérivé chloracétylé de la métaxylidine vicinale se cyclise sous l'influence du chlorure d'aluminium. Mais cette réaction entraîne nécessairement la migration d'au moins l'un des deux groupes méthyle. Bieu que nous ne connaissions pas jusqu'ici la position dans laquelle cette migration l'a obligé à se fixer, nous retiendrons cependant la seule conclusion qui se dégage de ces observations, c'est que la constitution du diméthyl-oxindole obtenu par l'action du chlorure d'aluminium sur le chloracétyl-méta-xylidine, est incertaine au même titre que celle du dérivé de la méta-xylidine vicinale.

Enfin, rien ne nous autorise à supposer qu'il ne se produit pas aussi une transposition de même nature dans le cas de la chloracétylparaxylidine. Il convient donc de s'abstenir jusqu'à nouvel ordre de donner des formules de constitution aux diméthyl-oxindoles ainsi préparés.

Toutefois, ces isomérisations possibles ne portent vraisemblablement que sur la place occupée par les groupes méthyle, dans le noyau aromatique. Car, aussi bien le diméthyl-oxindole dérivé de la paraxylidine que celui dérivé de la métaxylidine présentent toutes les réactions des oxindoles. C'est ainsi qu'ils fournissent des iso-indogénides par la réaction avec les aldéhydes aromatiques, des iso-indigotines ou des isatanes avec l'isatine, des indirubines avec les chlorures des isatines.

On trouvera dans la thèse de M. Livovschi (21) la description d'un très grand nombre de ces composés.

Nous indiquerons seulement pour terminer certaines observations nouvelles qui ont été faites dans le cours de ce travail. Ainsi, on a trouvé que l'oxindole et les méthyl-oxindoles peuvent réagir avec l'acétone pour donner des produits de condensation formés par départ d'eau. On ne connaissait jusqu'ici que le produit de condensation de l'oxindole avec l'acétophénone (22).

Oxindole et acétone.

En chauffant 1,5 g. d'oxindole dissous dans 30 cm^3 d'acétone additionnés de 1 cm^3 d'acide chlorhydrique et concentrant jusqu'à

(21) Contribution à l'étude des oxindoles. Thèse, Paris, 1937.

(22) WINDAUS, JENSEN et SCERAMM, *Ber.*, 1924, 57, 1875.

un volume de 10 cm³ après 2 heures d'ébullition, il se forme, après refroidissement, de gros cristaux transparents fondant à 186° après avoir été recristallisés dans l'alcool.

Analyses.

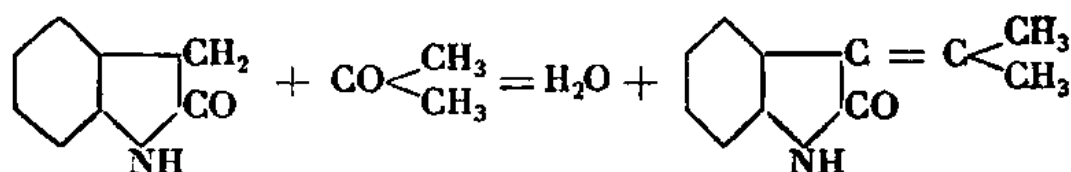
I — 0,0845 g. de substance ont fourni 0,2377 g. de CO₂ et 0,0186 g. de H₂O.

II — 0,100 g. de substance ont fourni 7,2 cm³ d'azote à 22° et 755 mm.

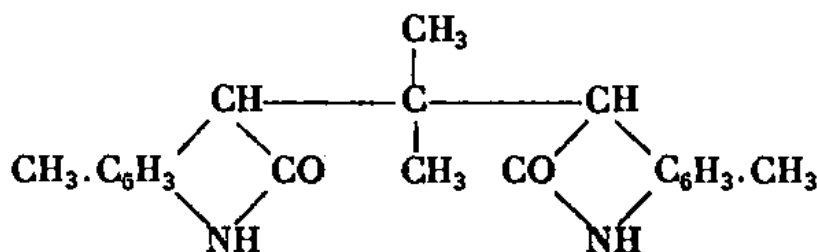
D'où trouvé : C = 76,58 H = 6,44 N = 8,06

Calculé pour C₁₁H₁₁ON : C = 76,30 H = 6,35 N = 8,00

Il en résulte que le produit obtenu doit être considéré comme formé d'après la réaction :



et comme étant de l'*isopropylidène oxindole*. Si l'on remplace l'oxindole par ses homologues, le méthyl-5-oxindole, et le méthyl-7-oxindole, on obtient également des produits de condensation un peu plus colorés mais qui, d'après l'analyse, résulteraient de la condensation de deux molécules de méthyloxindole avec une seule molécule d'acétone.



(Oxindoles et urée.

Nous avons aussi observé qu'en faisant bouillir une solution alcoolique qui renferme un oxindole et de l'urée en proportions moléculaires il se dépose par refroidissement des composés bien cristallisés qui constituent *des produits d'addition*.

En chauffant une solution de 0,6 g. d'urée et 1,33 g. d'oxindole dans 6 cm³ d'alcool, on constate la rapide dissolution de l'urée. Après ébullition de quelque temps, il se dépose par refroidissement de belles aiguilles fondant à 162°, la recristallisation ne modifie pas ce point. Le rendement est sensiblement quantitatif.

Analyses.

I — 0,0617 g. de substance ont fourni 0,1678 g. de CO₂ et 0,0119 de H₂O.

II — 0,0784 g. de substance ont dégagé 15,55 cm³ d'azote à 22° sous 742 mm.

D'où trouvé : C = 56,02 H = 5,70 N = 21,81

Calculé pour C₉H₁₁O₂N₂ : C = 55,96 H = 5,70 N = 21,76

Il y a donc eu simplement addition des deux corps réagissants. Si l'on chauffe ces cristaux avec une solution de carbonate de sodium, et qu'on acidifie, on régénère l'oxindole. Si l'on fait réagir

sur ce composé l'acide nitreux, c'est-à-dire du nitrite de sodium et de l'acide chlorhydrique, il se produit un abondant dégagement d'azote et une cristallisation de fines aiguilles jaunes. Celles-ci, recristallisées dans l'alcool fondent à 266° , en se décomposant.

Analyses.

- I — 0,0822 g. de substance ont fourni 0,1790 g. de CO_2 et 0,0287 g. H_2O .
 II — 0,0700 g. de substance ont dégagé 10,55 cm^3 d'azote à 20° sous 752 mm.
 D'où trouvé : C = 59,39 H = 4,60 N = 16,97

Ces chiffres correspondent avec ceux exigés pour l'*isatoxime*, soit :

C = 59,26; H = 3,70; N = 17,28.

Comme le point de fusion trouvé est de 266° , alors qu'il est donné dans la littérature, comme situé à 202 , on a préparé l'*isatoxime* au départ de l'*isatine*. Les cristaux obtenus, bien qu'un peu plus jaunâtres, fondaient également à 266° et le mélange des deux fondait sans dépression.

Les méthylloxindoles ont également fourni avec l'urée dans les mêmes conditions, des produits d'addition cristallisés celui du méthyl-7-oxindole est en cristaux blancs fondant à 180° , comme du reste, celui de son isomère le méthyl-5-oxindole.

On trouvera également dans la thèse de M. Livovschi la description d'essais tentés dans le but d'établir la constitution des diméthylloxindoles en les transformant en isatines par oxydation ou en indoles par distillation avec la poudre de zinc dans un courant d'hydrogène. Le carbomésyle a été traité de même. Les diméthylindoles ont été caractérisés par leurs picrates qui ont été analysés, mais comme les picrates des divers diméthylindoles n'ont pas encore été décrits, nous n'avons pu nous servir des picrates pour leur identification et par suite n'avons pu tirer de conclusions quant à la constitution des diméthylloxindoles qui avaient servi à les préparer.

(Laboratoire de chimie tinctoriale
 du Conservatoire National des Arts et Métiers.

N° 78. — Sur l'introduction de la réaction de Schlagdenhauffen, dite à l'hypoiodite de magnésium dans la méthode générale analytique, pour la recherche de Mg^{++} ; par Paul REMY-GENNETÉ.

(26.1.1938.)

Parmi les nombreuses réactions colorées proposées pour la recherche qualitative du cation Mg, la réaction de Schlagdenhauffen, appelée souvent « réaction à l'hypoiodite de Mg » a été remise récemment en honneur par divers chimistes. Cette réaction peut-elle devenir classique et être insérée, à titre de réaction de contrôle, dans la méthode générale analytique ?

La réponse est affirmative, sous réserve d'opérer dans certaines conditions dont l'exposé détaillé et la discussion font l'objet de la présente note. Un mode opératoire donnant satisfaction est indiqué.

Chacun sait combien il est difficile, par les moyens ordinaires de l'analyse qualitative, d'affirmer la présence du magnésium : l'obtention du phosphate ammoniacomagnésien par le phosphate de sodium en milieu ammoniacal ne permet d'établir un diagnostic certain que si l'on peut vérifier — au microscope, par exemple — l'identité du précipité. Ce n'est, en général, pas le cas dans les laboratoires d'enseignement ; aussi, une réaction de contrôle sensible et nette, — de préférence colorée — serait-elle la bienvenue.

Beaucoup de réactions ont été proposées ces dernières années. L'une d'entre elles a retenu spécialement mon attention : c'est celle appelée souvent « réaction à l'hypoiodite de Mg ». Elle me séduit pour plusieurs motifs :

Elle est, en définitive, *simple*, encore que l'on discute sur sa théorie ; donc, elle est acceptable du point de vue pédagogique ;

Elle n'utilise que des réactifs *minéraux* ; elle reste donc dans le domaine de la Chimie minérale qualitative ;

Ces réactifs sont *courants* : ceci la sépare de nombre de réactions préconisées exigeant l'emploi de produits organiques coûteux ;

Elle est *colorée*.

En réalité, cette réaction est ancienne : proposée en 1878 par Schlagdenhauffen (1), puis, en 1890, par Walker et Kay (2), elle est rappelée, en 1906, par Grimbert (3), Bellier (4). En 1927, Petraschenj (5) la découvre à nouveau. Récemment enfin, elle a été étudiée par plusieurs chimistes italiens : Proveddi (6), Augusti (7) et (8), Giacalone et Indovina (9). Lucas (10) l'a employée pour un dosage colorimétrique du magnésium.

La paternité de la réaction revient incontestablement à Schlagdenhauffen ; on a lieu d'être surpris de voir périodiquement cette réaction tomber dans l'oubli, puis revenir en question. Ceci laisse supposer qu'il y a encore à faire et qu'elle n'est pas suffisamment au point pour être adoptée. Je me suis donc posé la question *pratique* suivante : Peut-on vraiment introduire la réaction de Schlagdenhauffen dans la méthode générale d'analyse qualitative ?

A vrai dire, la réponse à cette question est partiellement donnée par les auteurs précités qui ont étudié déjà le mode de réalisation, la théorie, la sensibilité de la réaction ; mais, à ma connaissance, seul, Augusti (*loc. cit.*) s'est préoccupé d'indiquer un processus opératoire — et très succinctement — permettant son introduction dans la méthode générale (*). Aussi, m'a-t-il semblé utile de reprendre la question de son ensemble et d'étudier très minutieusement toutes les conditions pratiques, à la lumière de la théorie ; je pourrais ainsi, en toute connaissance de cause, établir un mode opératoire offrant le maximum de sécurité, c'est-à-dire tel que la réaction soit *toujours* positive en présence de Mg et *toujours* négative dans le cas contraire.

La réaction.

Si l'on traite un sel de magnésium, en solution *neutre* ou *légèrement alcaline*, par une solution d'hypoiodite alcalin, il y a forma-

(*) Augusti a aussi conseillé cette réaction pour la recherche de l'anion I'.

tion d'un précipité brun-marron assez instable, d'ailleurs ; si la concentration en sel de Mg est faible, on a une simple coloration.

Le mode opératoire de S. Augusti me paraît devoir être le plus sensible (*loc. cit.* 8) : Sur un verre de montre ou dans une capsule, on verse une goutte de la solution de sel de Mg ; on évapore à sec au B.-M. et on laisse tomber une goutte de la solution d'hypoiodite. La solution d'hypoiodite est obtenue, soit en dissolvant de l'iode dans HONa à 20/0, soit en partant d'une dissolution d'iode dans IK que l'on traite par HONa jusqu'à teinte jaune pâle. Ajoutons que la soude est avantageusement remplacée par de l'eau de chaux [voir plus loin Giacalone et Indovina (9)].

Sensibilité de la réaction.

Cette réaction est très sensible : elle permet de déceler 0,000000304 g. de Mg [S. Augusti *loc. cit.* (8)]. Cette sensibilité est, certes, très précieuse pour permettre la recherche de traces ; mais, pour les analyses ordinaires, l'essentiel est de connaître la spécificité de la réaction et l'influence possible des autres ions ; or, d'après les différents mémoires :

Ne gênent pas la réaction : les ions alcalino-terreux, le lithium, les ions alcalins, sauf peut être en très grande quantité ; par contre, gênent ou empêchent la réaction : les ions (NH_4), Co, Mn, Al, (PO_4), et les ions (OH) en excès.

Esquissons une théorie de la réaction afin de bien comprendre le pourquoi des faits sus-énoncés.

Théorie de la réaction.

1. *Réactif.* — Le réactif résulte de l'action de l'iode sur une base, c'est-à-dire de « l'hydrolyse » de l'iode en milieu alcalin.

Cas de HONa ou HOK.

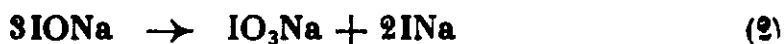
L'action de l'iode sur la potasse ou la soude a été étudiée par toute une série d'expérimentateurs : Schönbein (12), Berthelot (13), van Deventer et van t'Hoff (14), Szeliwanow (15), Taylor R. L. (16) et surtout Péchard (17).

D'une part, il y a formation d'un mélange d'iodure et d'hypoiodite alcalins :



Or, en solution, les hypoiodites sont très hydrolysés et IONa réagit sur INa, de sorte que la réaction (1) est réversible et donne lieu à un équilibre entre l'iode libre, la soude, l'iodure et l'hypoiodite.

D'autre part, l'hypoiodite se transforme en iodate, d'après :



Cette transformation est ici beaucoup plus rapide que la transformation correspondante des hypochlorites et hypobromites en chlorates (18) et bromates. A chaud, elle est instantanée.

Cas de $(HO)_2Ca$.

Si, au lieu de la soude ou potasse, on emploie la chaux, on obtient un réactif analogue. D'après Lunge et Schoch (19), on a un iodure de chaux assimilable à un mélange d'iodure et d'hypoiodite; il y a, en même temps, formation de beaucoup d'iodate. Giacalone et Indovina (*loc. cit.* 9) croient à un équilibre entre iodure, hypoiodite, iodate et iode qui rendrait le réactif plus stable.

En résumé, pour le réactif, deux propriétés à retenir :

Il contient une quantité d'iode libre, variable, d'ailleurs, avec la quantité d'alcali libre ;

Il est peu stable, donc : le préparer au moment de l'emploi ; l'employer à froid.

2. *Action du réactif précédent sur un sel magnésium.* — L'explication certaine du processus réactionnel est difficile à affirmer : au lavage, le précipité se décompose et se décolore.

Deux théories :

Le précipité est constitué par de l'hypoiodite de magnésium ;

Le précipité est dû à une dispersion d'iode dans la magnésie analogue à l'empois d'amidon.

Première théorie. — Le précipité est constitué par de l'hypoiodite de Mg.

C'est évidemment l'explication la plus simple ; mais, elle n'est plus guère soutenue que par Petraschenj (*loc. cit.* 5).

Petraschenj ne peut admettre la présence simultanée de $(HO)_2Mg$ c'est-à-dire d'ions (OH) et d'ions I . Cette raison est donc une raison négative.

Deuxième théorie. — Le précipité est constitué par une dispersion d'iode dans la magnésie [la plus généralement admise et énoncée, dès 1906, par le chimiste lyonnais Bellier *loc. cit.* (4)].

La magnésie colloïdale mise en liberté par la réaction alcaline du milieu adsorbe l'iode libéré par le réactif ; l'intensité de la coloration est fonction de la quantité d'iode libre ; ensuite — et ceci répond à l'objection de Petraschenj — les ions (OH) de la magnésie agissent sur l'iode pour donner *lentement*, suivant les uns, un iodure et un hypoiodite de Mg incolores, puis un iodate [voir, par exemple, Giacalone et Indovina (*loc. cit.* 9)], ou, suivant les autres, directement un iodure et un iodate également incolores suivant la réaction :



établie par W. Pawlow et D. Gerassimow (20).

A l'appui de cette théorie de l'adsorption d'iode par $(HO)_2Mg$, le fait connu, signalé pour la première fois par Gay-Lussac : en traitant de l'hydroxyde de magnésium par de l'iode, on obtient des flocons rouge-brun.

Sans vouloir trancher définitivement entre les deux théories, je

constate que la deuxième explique parfaitement les conditions opératoires ; aussi, l'adopterai-je pour la suite de mon exposé : je tire les conclusions suivantes :

3. *Conditions à réaliser pour la réaction.* — 1° *Réaction du milieu* — Le milieu doit être neutre ou légèrement alcalin.

Il ne doit pas être acide.

Motifs : 1° La précipitation de la magnésie serait impossible (action sur la *solution*).

2° Une trace d'acide entraîne une mise en liberté d'iode dans le mélange $\text{IONa} + \text{INa}$; la coloration jaune ou brune qui en résulte est une cause de confusion possible (action sur le *réactif*).

Il ne doit pas être trop alcalin.

Motif : Un excès d'ions (OH) fait marcher la réaction (1) de gauche à droite, c'est-à-dire que tout l'iode disparaît ; or, l'intensité de la coloration est en relation avec la quantité d'iode libre adsorbée :

2° *Absence de sels ammoniacaux.* — Ce point est *capital*.

Motifs : 1° En présence de sels ammoniacaux, la magnésie ne précipite pas, dans la *solution* à étudier.

2° L'addition d'un sel ammoniacal au *réactif* (faiblement alcalin, rappelons-le) entraîne aussi, une mise en liberté d'iode. En effet, il y a diminution des ions $(\text{OH})'$.



HONH_4 est peu ionisé et son ionisation est encore affaiblie par l'homoionique NH_4 , d'où, cause de confusion possible, comme plus haut :

3° *Absence d'ions précipitant Mg à d'autres états que $(\text{HO})_2\text{Mg}$.* — Exemple : C_2O_4 , PO_4 .

4° *Absence d'ions sensibles aux oxydants.* — Mn, Co, Ni, qui donnent des peroxydes par les hypoiodites.

5° *Absence d'aluminium.* — L'aluminium, en effet, adsorbe également l'iode en donnant une coloration prêtant à confusion [Guichard (21) a montré que l'alumine légère peut adsorber pins de 16 0/0 de son poids d'iode].

Par contre :

6° *Présence possible des ions Zn, Ca, Ba, Sr, Li.* — L'expérience montre que ces ions ne donnent aucune réaction comparable à la réaction de Schlagdenhauffen pour le magnésium.

Pourtant, le zinc, si l'alcali n'est pas en excès, donne un précipité d'hydroxyde ; les métaux alcalino-terreux, en solution *concentrée* traités par une base comme HONa , précipitent également à l'état d'hydroxydes. Et, cependant, jamais on n'obtient de précipité coloré par l'hypoiodite.

On peut expliquer ce fait en disant que ces hydroxydes n'adsorbent pas l'iode ; ou, de façon plus satisfaisante, en faisant remarquer que — dans le cas des métaux alcalino-terreux — il y a vraiment trop d'ions $(\text{OH})'$ provenant de l'hydroxyde alcalino-terreux pour qu'une réaction immédiate avec l'iode libre ne s'ensuive pas (*).

(*) La lithine HOLi est soluble. Elle ne précipiterait qu'en solution très concentrée et à chaud.

7° *Présence possible d'ions alcalins.* — Les ions alcalins ne semblent pas avoir une grande influence, ainsi que l'a montré Augusti (*loc. cit.*).

Introduction de la réaction de Schlagdenhauffen dans la méthode générale d'analyse.

Un mode opératoire a été proposé par S. Augusti (*loc. cit.*) : le filtrat du 5° groupe (groupe du SAm_2) est évaporé soigneusement jusqu'à cessation de fumées ; le résidu est repris par l'eau et la solution est additionnée d'une solution d'iode dans l'iodure de potassium ; on ajoute ensuite quelques gouttes de HONa (mais sans excès) : ou bien, en ajoute directement l'hypoiodite.

Ce procédé est très délicat :

D'abord, le mode d'élimination prévu des sels ammoniacaux a des inconvénients (voir plus loin).

Ensuite, l'addition à la solution du mélange coloré ($\text{I} + \text{IK}$) ne me semble pas indiqué quand on cherche précisément l'apparition d'un précipité brun-marron (voire une simple teinte jaune dans le cas de faibles quantités) : l'emploi de l'hypoiodite alcalin, très peu coloré, est préférable ; mais le risque à courir est de mettre un excès d'ions (OH) qui dissoudront le précipité.

Pour éviter ce dernier inconvénient, certains auteurs, et surtout Giacalone et Indovina ont préconisé de remplacer la soude caustique par de la chaux pour la préparation du réactif. Le nombre des ions (OH) est ainsi plus limité et la réaction devient plus sûre. C'est effectivement, ce que j'ai moi-même constaté.

Etablissement du mode opératoire.

1. — *Préparation du réactif.*

J'adopte le réactif à la chaux, beaucoup plus facile à manier. Le réactif est donc composé de deux solutions :

Une solution saturée de chaux. — Pour l'emploi, on agite cette solution afin d'éviter un réactif trop dilué. D'ailleurs, il n'y a aucun inconvénient d'avoir de la chaux en suspension, l'iode n'étant pas adsorbé par la chaux.

Une solution d'iode dans l'iodure de potassium. — Cette solution ne doit pas contenir un trop grand excès de IK qui diminuerait la sensibilité : pratiquement, une solution voisine de $\text{N}/10$, l'iode étant dissous dans le minimum de IK .

On ajoute l'eau de chaux à l'iode, en agitant, jusqu'à obtenir pratiquement décoloration (légère teinte jaune). On a ainsi le réactif que j'appellerai par abréviation « l'iodure de chaux ».

Ce réactif doit être employé aussitôt et à froid.

2. — *Préparation de la solution à analyser.*

A quel endroit, dans la méthode générale d'analyse, faut-il insérer la réaction ?

C'est après l'élimination des ions gênants, c'est-à-dire pratiquement *après* le groupe 5 (groupe de sulfure d'ammonium), mais, on peut indifféremment effectuer la recherche soit dans le filtrat du groupe 5, *avant* la recherche des alcalino-terreux, c'est-à-dire après la destruction du sulfure d'ammonium ; soit dans le filtrat du groupe 6, c'est-à-dire *après* précipitation des métaux alcalino-terreux par le carbonate d'ammonium ; par contre, la recherche sur le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien convenablement dissous serait compliquée par l'élimination de l'ion (PO_4).

Qu'il s'agisse du filtrat du groupe 5 ou de celui du groupe 6, il faut éliminer les sels ammoniacaux.

Élimination des sels ammoniacaux.

Point essentiel de la méthode, souligné, d'ailleurs, par presque tous les auteurs ; mais, seul, Augusti (*loc. cit.*) donne des indications pratiques : il s'en tient, du reste, à la classique calcination ; or, ce procédé a des inconvénients :

a) Si l'on calcine fortement, on obtient des sels ou oxydes insolubles dans l'eau ; il faut donc opérer avec ménagement (délicat et long).

b) Si, au contraire, la calcination est insuffisante, c'est-à-dire si l'on évapore *presque* à sec : d'une part, on risque de ne pas atteindre son but et de laisser des sels ammoniacaux ; d'autre part, la réaction devient acide ; on sait, en effet, que le départ de NH_3 des sels ammoniacaux rend la solution acide, l'acide s'évaporant moins vite que l'ammoniac. Le réactif réalisé étant, par hypothèse, pauvre en ions (OH) il y aura danger d'erreur s'il est ajouté dans un milieu même faiblement acide.

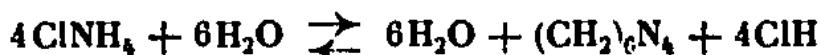
Aussi, ai-je porté mon attention tout spécialement sur cette élimination des sels ammoniacaux.

Procédé au formol. — J'ai pensé d'abord à éliminer l'ion (NH_4) par le formol. La réaction est bien connue : le formol oxyde l'hydrogène de NH_3



on a formation d'hexaméthylène-tétramine ou urotropine.

Avec les sels amoniacaux, on a :



Cette double réaction a été remise en honneur dans une méthode d'analyse qualitative des métaux du 6^e groupe, il y a peu de temps, par Ilemmieler (22).

L'hexaméthylène-tétramine n'empêche pas la précipitation de la magnésie ; par contre, l'addition de formol libre des acides qu'il faut ensuite neutraliser. A cela, deux motifs :

1^o L'action des acides sur l'iodure de chaux (vu) ;

2^o L'action des acides sur l'urotropine lors de l'évaporation on obtient à nouveau de l'ammoniaque et du formol [Hartung (23.)]

Il y a possibilité de réaction entre l'urotropine et l'iode avec formation, par exemple d'un tétraiodure brun-acajou [Harton (24)].

Il y a aussi, en solution concentrée, possibilité du composé $2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + \text{Cl}_2\text{Mg} + 9\text{H}_2\text{O}$ [Grützner (25)].

J'ai cependant essayé le mode opératoire suivant :

Filtrat du 6^e groupe. — Une partie aliquote de ce filtrat (qui est ammoniacal après l'élimination des métaux alcalino-terreux) est traitée par du formol (solution commerciale) en excès ; la liqueur s'échauffe et devient acide, on neutralise l'acidité engendrée par le formol par addition d'un peu de CO_3Ca solide ; on fait bouillir, on filtre ; le filtrat doit être alcalin au tournesol et contenir un excès de formol ; on évapore dans une capsule pour enlever cet excès de formol et se mettre dans les conditions de la réaction c'est-à-dire on évapore *presque* à sec et on laisse *complètement* refroidir. On ajoute l'iodure de chaux (voir plus loin).

Filtrat du 5^e groupe. — Ce filtrat est acide, puisqu'il a été acidifié par ClH pour y détruire le sulfure d'ammonium ; l'alcaliniser par NH_3 concentré et opérer comme pour le filtrat du 5^e groupe.

Critique et résultat de la méthode.

Avantage : rapide.

Inconvénients : 1^o S'il est vrai que la méthode marche *en général*, elle ne me paraît pas très sûre : l'évaporation finale produit souvent, par surchauffe, des colorations jaune-brun sur la paroi de la capsule.

2^o La manipulation et l'évaporation du formol sont désagréables.

Aussi, ai-je abandonné cette méthode.

Procédé à la chaux. — J'élimine l'ammoniac des sels ammoniacaux par ébullition en présence d'une base fixe ; les essais effectués avec la soude caustique ont donné des résultats inconstants et faciles à prévoir : [introduction de trop d'ions (OH)]. Au contraire, l'emploi d'eau de chaux saturée m'a donné entière satisfaction.

Filtrat ammoniacal du 6^e groupe (groupe de $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$). — Une partie aliquote du filtrat (4 ou 5 cm^3) est traitée par l'eau de chaux saturée préalablement agitée au contact de la chaux déposée ; dans une capsule, on évapore sur un bec Bunsen presque à sec (*sans calcination*) on constate qu'un fragment de papier tournesol plongé dans la liqueur est devenu rouge (par suite de la libération des acides liés à NH_3) ; on fait une nouvelle addition d'eau de chaux en ayant soin, par un mouvement de balancement de la capsule d'imbibber les sels déposés sur les bords ; on évapore à nouveau presque à sec ; *si le papier de tournesol reste bleu*, on peut considérer que pratiquement les sels ammoniacaux sont éliminés ; sinon, on ajoute encore quelques gouttes d'eau de chaux, etc. (*).

Après l'ultime évaporation on laisse refroidir et ajoute le réactif (voir plus loin).

Filtrat acide du 5^e groupe (groupe du SAm_2). — Une partie ali-

(*) On perçoit, d'ailleurs, très nettement l'odeur de NH_3 à chaque addition de chaux dans la capsule chaude.

quote de ce filtrat (**) (4 à 5 cm³) est additionné de CO₃Ca solide : à froid, il y a dégagement de CO₂ ; on porte à l'ébullition (***) puis on filtre l'excès de carbonate de calcium. On traite ensuite par la chaux comme précédemment.

N. B. — Ce procédé, certainement plus long que le procédé au formol, est cependant assez rapidement conduit, si l'on a soin d'opérer sur un volume faible de liqueur et de n'ajouter que peu d'eau de chaux à la fois. Je préfère l'effectuer sur le filtrat acide du 5^e groupe qui contient moins de sels ammoniacaux.

En tout cas, il est sûr et fidèle.

3. — Réaction proprement dite.

Dans tous les cas (méthode au formol ou méthode à la chaux), on a bien soin de laisser *complètement refroidir* la capsule. Quand elle est froide, on prépare quelques cm³ de réactif (voir plus haut) et on en verse directement quelques gouttes dans la capsule : s'il y a apparition d'un précipité brun-marron : présence de Mg.

CONCLUSION.

Il y a intérêt à rendre classique la réaction de Schlagdenhauffen et à l'introduire dans la méthode générale analytique, à titre de réaction de contrôle.

Cette réaction peut être effectuée, soit dans le filtrat du 5^e groupe (groupe du sulfure d'ammonium), après destruction de l'excès de sulfure d'ammonium par ClH et saturation de l'acide par du CO₃Ca solide, soit dans le filtrat du 6^e groupe (alcalino-terreux). Dans les deux cas, la *question capitale est l'élimination des sels ammoniacaux*. Cette élimination se fait le plus facilement par ébullition de la solution avec de l'eau de chaux saturée ajoutée en une ou plusieurs fois et évaporation presque à sec, mais sans calcination, jusqu'à ce que finalement le milieu *reste alcalin au tournesol*. On laisse ensuite refroidir et on ajoute, comme réactif, de « l'iodure de chaux » préparé immédiatement avant l'emploi (par addition à de l'eau de chaux d'une solution d'iode dans l'iodure de potassium). S'il y a précipité brun-marron : présence de Mg.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) SCHLAGDENHAUFFEN, *J. Pharm. Chim.*, 1878, 27, 375.
- (2) WALKER et KAY, *Proc. Roy. Soc., Edimbourg*, 1896, p. 235.
- (3) GRIMBERT, *J. Pharm. Chim.*, 1906 (6), 23, 237.

(**) Je suppose ce filtrat déjà concentré pour la suite de l'analyse : sinon, il y aurait évidemment lieu de la concentrer au préalable.

(***) L'ébullition accélère la neutralisation ; de plus, elle élimine, s'il y en a, toute trace de bicarbonate de calcium. Les bicarbonates sont, en effet, à éviter ; car ils réagissent sur le mélange d'iodure et d'hypoiodite en libérant l'iode :



- (4) BELLIER, *J. Pharm. Chim.*, 1906 (6), 23, 378.
- (5) PETRASCHENJ, *Z. anal. Chem.*, 1927, 71, 291.
- (6) PROVEDDI, *La Chimica*, 1933, p. 374.
- (7) AUGUSTI S., *Ann. Chim. Appl.*, 1933, 23, 348.
- (8) AUGUSTI S., *Ann. Chim. Appl.*, 1934, 24, 531.
- (9) GIACALONE A. et INDOVINA R., *Ann. Chim. Appl.*, 1936, 26, 499.
- (10) LUCAS V., *Rev. Ass. brasil. Farmaceuticos*, 1936, 17, 9.
- (11) GIACALONE A. et INDOVINA R., *Ann. Chim. Appl.*, 1936, 26, 489.
- (12) SCHÖNBEIN, *J. prakt. Chem.*, 1861, 84, 385.
- (13) BRTHÉLOT, *Ann. Chim. et de Phys.*, 1878 (5), 13, 23.
- (14) VAN DEVENTER et VAN T'HOFF, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1888, 7, 35.
- (15) SZELIWANOW, *J. der russ. Chem. Gesellsch.*, 1894, 26, 497; d'après Petraschenj, *Loc. cit.*
- (16) TAYLOR R. L. *Chem. News*, 1897, 76, 17.
- (17) PÉCHARD, *C. R.*, 1899, 128, 1453.
- (18) PASCAL *Traité de chimie minérale*, t. 1, p. 667.
- (19) LUNGE et SCHOCH, *Ber.*, 1882, 15, 1883.
- (20) PAWLOW W. et GERASSINOW D., *J. der russ. Chem. Gesellsch.*, 1904, 36, 568; d'après Petraschenj, *loc. cit.*
- (21) GUICHARD, *Bulletin*, 1910 (4), 17, 1017.
- (22) HEMMELER A., *Ann. Chim. Appl.*, 1934, 24, 364 et 1935, 25, 610.
- (23) HARTUNG, *J. Prakt. Chem.*, 1892 (2), 46, 16.
- (24) HORTON, *Ber.*, 1888, 2-22, 2001.
- (25) GRÜTZNER, *Arch. der Pharm.*, t. 236, p. 378, d'après Beilstein, Bd. I, p. 583.
- (26) SCHWICKER, *Z. Phys. Chem.*, 1895, 16, 303.

(Laboratoire de Chimie générale
de la Faculté des Sciences de Lyon.)

N° 79. — Pesées continues et température linéairement croissante en analyse; par Marcel GUICHARD.

(28.1.1938.)

Extension d'une méthode de travail proposée, il y a 15 ans et utilisée depuis pour traiter divers problèmes. Erreurs dans la pesée des corps chauds ou des corps refroidis. Précision des pesées continues. Application au dosage de la chaux.

Introduction. — Les cours d'analyse s'efforcent depuis longtemps d'imprégner cette partie de la Science chimique de l'esprit le plus général. La volumétrie a largement profité de tous les progrès. Pourtant, la vieille gravimétrie ne s'est peut-être pas assez défendue. Ses techniques sont parfois restées en retard sur l'état de développement des mesures chimiques.

C'est ainsi que s'il s'agit de calciner un précipité, les traités d'analyse les plus modernes, après avoir donné de nombreux renseignements théoriques sur les tensions de dissociation et les vitesses de réaction, enseignent encore que *la calcination se fait dans un creu-*

set chauffé par un bec de gaz, en suivant, à l'œil, la coloration rouge naissant, rouge vif, etc.. que prend la matière.

Un cas typique est la pesée du calcium sous forme de carbonate ou de chaux vive ; on nous conseille, par exemple, de chauffer le carbonate ou l'oxalate 20 minutes vers le rouge naissant, de le peser, de le mouiller avec du carbonate d'ammonium, de sécher, de recalculer quelques minutes au rouge naissant, de repeser, etc., jusqu'à poids constant ; ou bien, on nous explique qu'il faut calciner 15 ou 20 minutes, le plus haut possible, peser, recalculer, etc. ; ou bien encore, il faut calciner durant plusieurs heures sur un bec de gaz et quelques minutes au chalumeau, etc..

Les débutants doivent longtemps tâtonner avant d'arriver à chauffer juste assez, ni trop bas ni trop haut, ni trop peu de temps, ni trop longtemps. Les traités d'analyse oublient un peu que les opérations qu'ils décrivent comportent non seulement des mesures précises de poids, mais, en outre, des mesures de températures et de temps, nécessaires si l'on veut que tout soit bien défini.

S'agit-il de faire la pesée ? comme il ne saurait être question, dans la pratique courante, de placer les corps pulvérulents dans le vide absolu, on fait, un peu au hasard, des recommandations telles que *laisser le précipité une demi-heure dans le dessiccateur, dans l'air sec et décarbonaté, puis une demi-heure près de la balance — ou au contraire, le peser le plus tôt possible... Que d'empirisme !*

Les traités d'analyse de l'avenir devront enseigner : 1° qu'une calcination doit se faire à *température uniforme* donc dans un four, ce que font déjà certains opérateurs ; 2° que la température de calcination doit être *repérée* par un couple thermoélectrique, car à chaque température il peut se passer quelque chose d'intéressant ; 3° que la *durée* d'une opération a une valeur déterminée, dans des conditions définies.

Je propose, pour réaliser ces vœux et préciser enfin les opérations analytiques d'utiliser, en permanence, la pesée continue en température tantôt constante, tantôt linéairement variable.

La réalisation d'un traité d'analyse conçu dans ce sens rendrait l'analyse rapidement accessible aux jeunes chimistes. Il est certain que de nouvelles méthodes apparaîtront du jour où l'on voudra bien prendre la peine de préciser toutes les grandeurs qui interviennent dans nos opérations.

La pesée continue.

L'idée de suivre une réaction chimique en quelque sorte *sur la balance* est ancienne. Au xviii^e siècle, Hann avait enflammé 272 grains de phosphore sur le plateau de sa balance et avait suivi l'accroissement progressif du poids : 20 grains, après une demi-heure, 21 grains de plus après 24 heures, encore 15 grains après 7 jours, etc. De Smeth, puis Lavoisier avaient fait quelques mesures de cette manière.

De telles expériences étaient suivies à la température ordinaire,

car la pesée d'un corps chaud était considérée comme suspecte, sans en analyser complètement les motifs.

La pesée continue ne s'est pas développée; les chimistes, depuis l'origine, pleins de respect pour leurs balances, d'une précision fort en avance sur leurs besoins, les ont enfermées dans une salle spéciale, le plus loin possible du laboratoire.

Sauf oubli de notre part, la pesée continue n'a fait ensuite de timides apparitions qu'avec les microbalances (1); mais, sous cette forme, la pesée continue ne s'est pas non plus développée.

C'est en 1923 (2) que j'ai recommandé de placer *tout simplement une balance au-dessus du four* de calcination, montrant eu même temps, l'intérêt de réaliser le chauffage du four en température linéairement variable.

Depuis cette époque la pesée continue a été beaucoup plus employée et il me suffira de citer les travaux de MM. Vallet, Dubois, Rixollet, Chatel, Rencker, effectués dans mon laboratoire; ceux de MM. Cochet, Auméras et Tamisier, K. Honda, T. Souiya, Skramowsky, Schreiber, Selva, Sûe, Longchambon, Lefol, etc., dans divers laboratoires. Tous ces auteurs ont utilisé la pesée continue, le plus souvent, associée aux températures linéairement croissantes.

Je voudrais aujourd'hui proposer une nouvelle extension de ces méthodes de travail, faire revenir la balance de l'exil qui lui a été imposé si longtemps, loin du laboratoire et dont la conséquence a été que les chimistes, contrairement à leur réputation, ont fait le moins possible de pesées.

Mes expériences me conduisent à dire que *la place normale de la balance est au-dessus du four de chauffage*.

Pour justifier cette proposition, il m'appartient de démontrer : 1° que la balance n'est pas en péril dans cette manière de travailler; 2° que la balance donne alors des indications aussi précises qu'on peut le désirer et cela, en n'employant que des dispositifs très simples.

De la balance dans ses rapports avec l'atmosphère du laboratoire.

Pour installer la balance dans le laboratoire proprement dit, il faut que l'atmosphère ne contienne pas de vapeurs corrosives; mais cette condition n'est-elle pas déjà imposées par le souci du chimiste de préserver ses voies respiratoires et celles de ses voisins ?

Le tout est de ne pas faire quelque contresens dans la construction ou l'utilisation des laboratoires. La ventilation ne doit pas être conçue comme celle d'un théâtre; les vapeurs doivent être captées là où elles se produisent. Avec des cages vitrées pouvant

(1) NERNST et RIESSFELD, *D. ch. G.*, 1903, 36, 2086. — GIBSEN, *Ann. der Physik.*, 1903, 16, 1835. — BRILL, *Z. anorg. chem.*, 1905, 45, 215. — URBAIN, *C. R.*, 1912, 154, 347; 155, 1246.

(2) GUICHARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1922, 33, 258; 1925, 37, 62, 251, 381; 1929, 39, 1113; 1935, 2, 539; *C. R.*, 1934, 199, 133.

se fermer plus ou moins afin que la vitesse linéaire de l'air à l'ouverture empêche toute diffusion vers le laboratoire, avec une cheminée *chauffée* ou un ventilateur *qui tourne*, avec la précaution de faire en vase clos ce qui ne doit pas s'effectuer à ciel ouvert... la balance peut sans risque quitter la salle des balances.

De la précision des pesées lorsque la balance est au-dessus du four de chauffage.

La balance placée au-dessus du four de chauffage peut garder toute sa sensibilité, toute sa fidélité. Il suffit de placer entre le four et la balance un écran horizontal métallique et un autre en carton d'amiante.

La tablette métallique de 5 mm. d'épaisseur, par exemple, peut d'ailleurs servir à supporter la balance. Les écrans sont simplement percés d'un petit trou pour le passage du fil de suspension du creuset.

Pour utiliser une balance allant au delà du dixième de milligramme, peut-être faudrait-il ajouter une cage métallique autour de la balance. Enfin le four pourrait être placé au dessus de la balance, mais après essai, nous nous en tenons au dispositif le plus simple, le four, sous la balance, étant plus maniable.

Peut-on dire ici que de nombreuses salles de balance sont installées de façon quelconque, que les balances y sont souvent chauffées ou refroidies de façon dissymétrique par les radiateurs et les fenêtres et qu'on n'y réalise nullement le maximum de fidélité?

Chacun pourra répéter l'expérience suivante : Installer la balance à vide à 25 cm. au-dessus d'un four électrique à tube vertical, les séparer par des écrans horizontaux comme nous venons de le dire : faire monter le four de 20° à 900° : la balance n'accuse pas de déplacement d'équilibre de l'ordre de 1/10 de mg.

Lecture des variations de poids.

Le technique de la pesée continue accepte des réalisations les plus diverses. L'idéal serait de n'avoir pas à se servir de poids marqués ; il est en tout cas très désirable de disposer pour un décigramme au moins d'un moyen de lecture indépendant des poids : compensation électromagnétique ou hydrostatique (3), par

(3) J'ai décrit en 1923 une telle balance à huile qui a été très employée depuis et qui est très pratique, lorsqu'une haute précision n'est pas indispensable. L'huile qui exerce la poussée sur un plongeur reste en effet quelque temps adhérente aux parois de verre et, après une variation de poids importante, il convient d'attendre un quart d'heure avant de faire la lecture, si l'on veut éviter une erreur d'un ou deux mg. Pour les travaux précis que nous envisageons ici, nous n'avons pas utilisé ce dispositif. J'ajoute que toute balance sensible, même d'un modèle un peu ancien, peut être modernisée à peu de frais en ajoutant un petit miroir sphérique centré sur le prolongement du couteau central ; le petit miroir renverra l'image d'une portion du filamant d'une

chaînette, ou bien mesure de l'inclinaison au microscope ou par projection lumineuse.

Installation générale de la pesée continue.

La figure 1 montre, en haut, la balance posée sur la tablette de métal M, vue de face à gauche et, de profil à droite. La tablette est solidement portée, à 1 m. 20 environ du sol, par des équerres de fer, vissées sur la face verticale d'une paillasse, et, en outre, soutenue par des tiges allant obliquement se fixer vers le haut du mur. Ainsi, la balance est suspendue, non sous une hotte, mais en avant, et tout l'espace en dessous reste libre. Sous la tablette M, on place un écran A de carton d'amiante. M et A sont percés d'un trou d'un centimètre de diamètre servant de passage au fil de nickel qui descend de la balance et se continue dans le four par un fil de platine; il supporte le creuset de platine muni ou non de son couvercle. Le four électrique à tube vertical que l'on peut construire soi-même très rapidement et à peu de frais, est porté au moyen d'équerres, par une planche coulissant verticalement, grâce à une corde, une poulie, une manivelle et un contrepoids, le long d'un bâti qui peut lui-même se déplacer latéralement étant sur des roulettes. Le haut du four, en marche, est à 25 cm. environ au-dessous de la tablette métallique qui porte la balance.

On voit que si l'on descend le four et si on l'éloigne, le creuset reste suspendu à son fil. On peut alors placer un dessiccateur à la hauteur voulue sur une tablette mobile, de façon que le creuset, auquel on n'a pas touché, se trouve à l'intérieur, ainsi qu'on le voit sur la figure de profil. Ces opérations durent moins d'une minute.

Certains orifices du passage du fil sont diminués autant qu'on le veut par des demi-disques qui, rapprochés l'un de l'autre, au maximum, ne laissent qu'un très petit trou d'un millimètre, pour le passage du fil, sans frottement. Le haut du four est obturé de cette façon, ainsi que le dessiccateur. Les demi-disques sont en métal ou en verre. Le bouchon intérieur du four porte le couple thermo-électrique T qui pénètre jusque près du creuset et le tube d'arrivée d'un gaz G lorsqu'il est utile. Le courant gazeux doit être bien réglé et assez lent pour n'avoir qu'une influence de l'ordre de 0,5 mg. sur le creuset.

Lorsque le gaz ne peut être impunément envoyé dans l'atmosphère ou encore, lorsque la substance chauffée peut dégager quelque vapeur odorante ou toxique, il convient de faire, en haut du

lampe quelconque sur un papier millimétré placé à distance convenable sur un mur vertical; cette échelle sera étalonnée avec des poids placés sur la balance. L'addition d'un amortisseur à palette se déplaçant dans de l'huile est également facile à faire à une balance qui n'en possède pas; il n'y a plus qu'à régler le centre de gravité de la balance. Tout chimiste peut faire lui-même de telles améliorations; beaucoup s'adresseront plutôt à des constructeurs et ils seront également bien inspirés. Notons ici que l'enregistrement photographique des courbes poids-temps-température se réalise aisément par les dispositifs de M. Vallet ou de M. Dubois.

tube une légère aspiration réglée, à l'aide d'une trompe à eau, d'une soupape donnant une pression constante et d'un robinet. L'un des

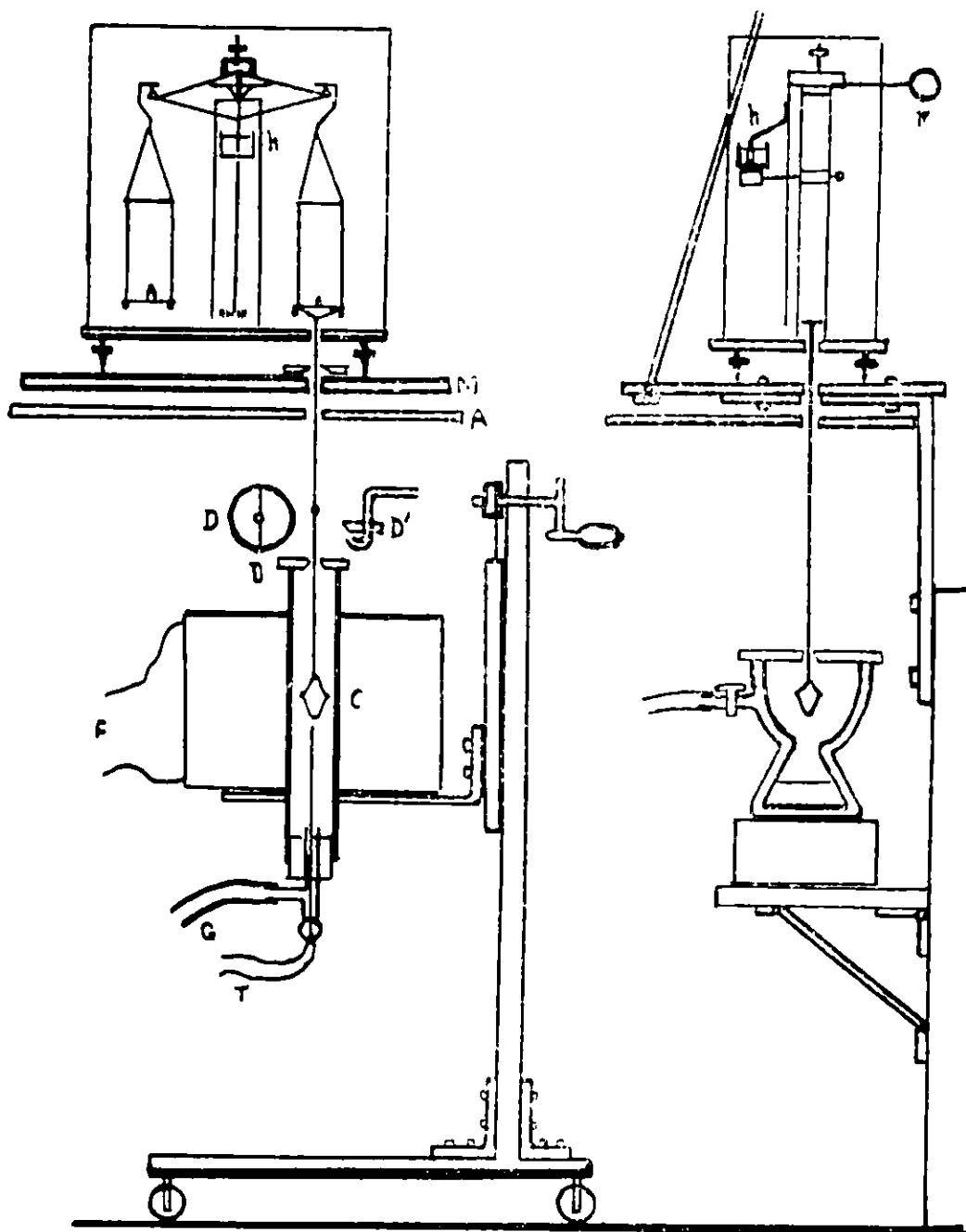


Fig. 1.

Chauffage (à gauche) de face et refroidissement
(à droite) de profil, d'un creuset, en pesée continue.

demi-disques D sera pourvu d'un tube, comme on le figure en D'. et c'est par ce tube que se fera l'aspiration réglée. Un peu d'air rentrera de l'extérieur vers le sommet du tube, autour du fil de suspension. Le gaz à absorber traversera, si c'est nécessaire des flacons laveurs contenant des réactifs.

J'ai indiqué, en 1926 (4), un autre dispositif qui donne le même

(4) *Bull. Soc. Chim.*, 1926, 39, 1113.

résultat. Quant au deasicateur, on peut y faire à volonté, arriver un courant lent d'air décarbonaté et desséché.

Notons enfin, que, dans certains cas, le creuset doit refroidir dans un courant gazeux déterminé.

Dans certaines analyses, le four électrique pourra être remplacé par une étuve à gaz.

Du réglage de la température linéairement variable.

Depuis que j'ai recommandé le chauffage en température linéairement variable, de très nombreux dispositifs ont été employés pour le réaliser.

J'utilise d'ordinaire un régulateur à mercure R (fig. 2), dont l'électrode supérieure, mobile peut être déplacée proportionnellement au temps par un flotteur E qui lui est relié par un fil passant sur des poulies. Le déplacement du flotteur E se produit par la variation du niveau de l'eau qui le porte; si, par exemple on fait couler goutte à goutte de l'eau du robinet supérieur réglé d'ailleurs par un dispositif de pression constante, le flotteur E monte lentement proportionnellement au temps et l'électrode du régulateur monte de même (5). Ce régulateur, grâce au courant continu venant de C et passant dans un électroaimant peut couper ou établir en I le courant de chauffage dans le circuit qui contient les bornes A et le four F.

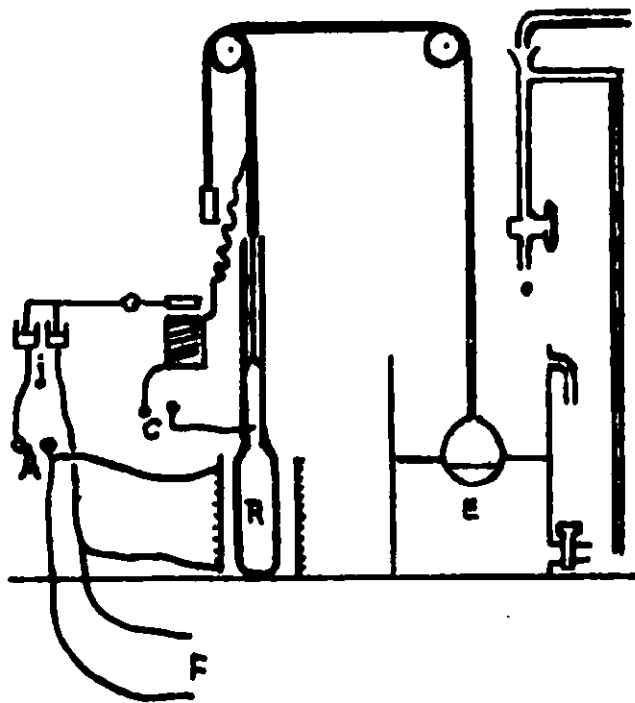


Fig. 2.

Obtention d'une température linéairement variable dans le four de chauffage.

(5) M. Schreiber fait déplacer l'électrode au moyen d'un mouvement d'horlogerie et divers auteurs ont adopté ce moyen.

Le régulateur est placé, non dans le four principal, mais dans un four auxiliaire qui se trouve en dérivation sur le four principal et construit pour fonctionner entre 20° et 300° alors que le four principal pourra monter jusqu'au delà de 1000°; c'est, appliqué aux températures linéairement variables, un dispositif que M. Lombard utilise depuis longtemps pour les températures constantes.

J'avais autrefois également employé un écoulement d'eau pour faire monter régulièrement la température d'un four à gaz, à l'aide d'un robinet à flotteur.

De la pesée d'un corps chaud.

C'était un fait connu des anciens chimistes qu'un corps ne pouvait aisément être pesé à chaud. L'analyse des erreurs que cela entraîne conduit à considérer plusieurs phénomènes qui s'associent; de ce nombre sont les *déplacements d'air* et les variations de l'*adsorption superficielle*.

Influence des déplacements d'air. — Leur action sur un creuset suspendu à une balance est très variable. Dans le tube vertical du four fermé en bas, plaçons un creuset de platine vide; le four éteint, le poids est correct. Allumons le four, le creuset semble aussitôt *alourdi*: la raison en est que la paroi du tube s'échauffant par le fil électrique, l'air monte le long de cette paroi et qu'il apparaît nécessairement, en compensation, un courant descendant suivant l'axe du tube; ce courant pèse sur le creuset d'une quantité variable avec le diamètre du four et la position du creuset par rapport à l'axe et à la paroi. J'ai observé avec un creuset de 3,5 cm. de haut et 3 cm. de diamètre, en divers fours, des accroissements de 2 mg. et 2,5 mg. dans l'axe et de 0,5 mg. à 1 mg. entre l'axe et la paroi. Les allumages et extinctions dues, par exemple, au fonctionnement du régulateur, produisent des variations qui se traduisent par une sorte de mouvement oscillatoire vertical du creuset, plus ou moins sensible, selon l'amortissement de la balance. Lorsque le four est allumé assez longtemps pour acquérir une *température stationnaire*, ce tourbillon décroît ou même, s'annule presque et l'*erreur sur le poids du creuset chauffé peut devenir très faible*.

Nous laissons de côté un autre phénomène qui est petit par rapport au précédent: la variation de la poussée statique produite par le changement de température de l'air.

Que devient maintenant le poids du creuset si on le sort du four, en abaissant ce dernier? Il subit alors une poussée *ascendante* des gaz montant du four, de 2 mg. par exemple; si le creuset est lui-même très chaud, le courant ascendant devient considérable: on peut observer un allègement du creuset de 30 à 50 mg. selon qu'il est à 600° ou à 800°.

Ainsi l'*erreur sur le poids du creuset peut être plus grande si le creuset, chaud ou froid est au-dessus que s'il est dans le four*.

Pour que le creuset, refroidi au-dessus du four prenne un poids correct, il ne suffit pas de placer quelques écrans entre les deux,

car alors le courant chaud montant du four contourne les écrans et un courant *descendant* se produit sur le creuset.

Le creuset n'échappe à l'influence des tourbillons du four chaud placé au-dessous de lui que si on le met *dans une boîte assez haute ouverte par en haut*.

Il est mieux, et nous pratiquons cette méthode, d'*abaisser le four, de l'éloigner latéralement et de le remplacer par le dessiccateur* comme nous l'avons exposé (fig. 1) et d'y laisser refroidir le creuset.

La conclusion essentielle, relative à la *pesée du creuset dans le four* est que les mouvements d'air peuvent l'alourdir de 0 à 3 mg. Les poids observés ainsi à chaud sont donc souvent un peu faussés et d'une quantité variable et inconnue, généralement

C'est un point qu'il faut retenir dans l'établissement de courbes, poids, température par pesée continue en température linéairement variable. Le poids d'un gramme de matière peut être faussé à certains moments de plusieurs millièmes. Bien souvent, cela n'empêche nullement d'interpréter correctement les courbes.

Mais dans des expériences ayant un but analytique, la pesée du creuset chaud devra être contrôlée par la pesée du creuset refroidi, four éloigné. C'est du moins la conclusion que nous tirons de nos mesures actuelles.

Influence des phénomènes d'adsorption.

Il convient d'examiner une fois de plus dans quelle mesure le poids d'un corps solide est faussé par le phénomène de l'adsorption superficielle. La pesée continue est particulièrement apte à ce genre d'étude. Elle permet de compléter et de préciser ce qui a été observé par divers auteurs.

Ayant chauffé un corps solide dans le four électrique sous la balance, nous traçons sa courbe de variation de poids lorsqu'il est sorti du four et placé, soit dans l'air ordinaire, soit dans le dessiccateur parcouru par un courant d'air décarbonaté et séché. Il est facile, par des essais préliminaires, de voir après combien de minutes le corps et le creuset qui le renferment sont complètement

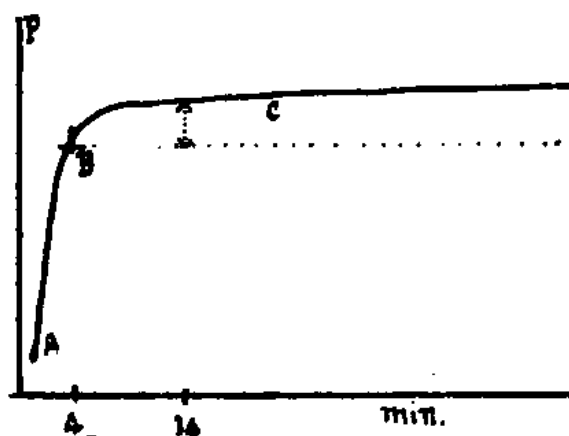


Fig. 3

Refroidissement d'un solide (A B) puis de fixation d'air sur ce solide refroidi (B C).

froids; dans nos expériences 4 minutes au maximum sont nécessaires; on indique parfois des durées beaucoup plus grandes.

Toutes nos courbes ont la même allure représentée fig. 3. Elles transcrivent deux phénomènes: l'un est l'effet de la *diminution* du courant d'air ascendant qui *devient nul* lorsque le corps est à la *température ambiante*; l'autre est l'*adsorption* des divers constituants de l'atmosphère, *qui commence à chaud et continue après refroidissement total*. Les deux effets accroissent le poids.

Or, toutes les courbes sont continues; la 1^{re} partie AB qui est le refroidissement, du début jusqu'à 4 minutes se raccorde parfaitement avec la seconde partie BC qui est au delà de 4 minutes et qui représente la progression de l'adsorption à température constante. il est donc *impossible de voir un point d'adsorption zéro* qui se trouve dans la région AB de température décroissante où le poids est faussé par le courant d'air ascendant.

Pour comparer la progression de l'adsorption à froid, c'est-à-dire au delà de 4 minutes, nous traçons les courbes en prenant arbitrairement pour zéro d'adsorption, l'adsorption de chaque corps telle qu'elle est à 4 minutes. Toutes les courbes que nous avons ainsi tracées, très facilement, par pesée continue donnent lieu à quelques remarques fondamentales:

a) Elles sont toutes ascendantes pendant un temps plus ou moins long; ce qui permet de confirmer que *tout corps calciné puis refroidi* et maintenu dans l'air sec et décarbonaté *absorbe* pins ou moins *de cet air* et plus ou moins vite; cette remarque est applicable au creuset de platine lui-même.

b) *Chaque substance a une courbe particulière de vitesse* d'adsorption, tendant vers la saturation pour la pression et la température ambiantes; cette courbe dépend naturellement des facteurs ordinaires d'adsorption tels que la grandeur de la surface, c'est-à-dire l'état de division.

c) Du point de vue analytique auquel nous nous plaçons surtout dans cette étude, les courbes permettent de dire que, pour cause d'adsorption d'air, la pesée, déjà faussée à 4 minutes, époque du refroidissement total est de plus en plus faussée à mesure qu'on dépasse cette époque et différemment faussée selon les corps. Quel est l'ordre de grandeur des erreurs dues à l'adsorption d'air sec et décarbonaté? *Faisant abstraction de ce qui s'adsorbe pendant le refroidissement*, nous lisons, par exemple, sur quelques courbes (fig. 4); de 4 minutes à 14 minutes, fixation à froid;

I. sur le creuset seul.....	0,7 mg.
II. sur un morceau de marbre de 930 mg., calciné à 300°.....	0,2
III. sur 520 mg. de chaux provenant de ce marbre calciné à 900°....	0,5
IV. sur 1500 mg. d'alumine calcinée à 800°.....	1,5

Ainsi donc, l'erreur d'adsorption *s'accroît, en 10 minutes, après le refroidissement*:

pour le marbre, de..	$\frac{2}{10.000}$
pour la chaux, pour l'alumine de..	$\frac{1}{1.000}$

Ces nombres sont plus considérables que ceux auxquels sont arrivés Guye et Molès, Ruer et Kuschmann, ils se rapprochent de ceux qu'ont observés Brauner, puis Urbain sur les oxydes de terres rares.

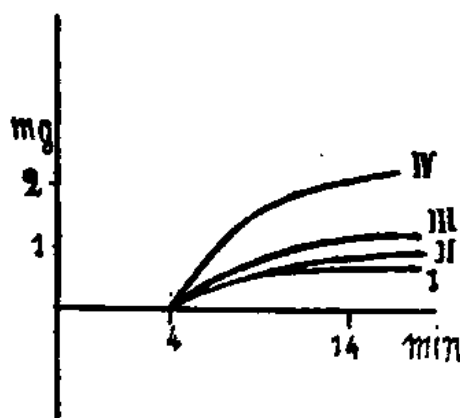


Fig. 4.

Fixation d'air sur divers solides froids : I. creuset de platine ; II. morceau de marbre ; III. chaux vive ; IV. alumine.

An reste, il est bien connu que la surface d'adsorption décroît par calcination prolongée, à haute température ; cela résulte des isobares d'adsorption sur divers corps que j'ai données jadis et des mesures d'autres auteurs (6).

Mais, dans l'analyse courante, une calcination prolongée à très haute température ne peut intervenir que dans une mesure limitée.

Il est ainsi prouvé, une fois de plus qu'on ne peut faire des pesées précises dans l'air et que les pesées dans le vide sont indispensables toutes les fois que l'on veut éviter les erreurs d'adsorption si difficiles à évaluer.

Dans l'analyse ordinaire où l'on accepte des erreurs de ce genre, on a pourtant intérêt à ne pas les augmenter et ce devrait être une règle absolue de peser les corps solides aussitôt qu'ils sont froids.

Dans la technique habituelle, à l'adsorption d'air sec qui se fait dans le dessiccateur, s'ajoute l'adsorption d'air ordinaire produite dans le transport du creuset et dans la balance même qui, au moment où l'on vient de l'ouvrir et de la refermer ne peut être considérée comme contenant une atmosphère sèche. Il nous semble que de placer le creuset chaud dans le dessiccateur et de le peser sans l'en sortir selon la technique ainsi proposée donne plus de garantie, tant pour le creuset lui-même que pour son contenu.

Sur le dosage du calcium.

Pour montrer l'aspect que prend l'usage de la pesée continue et de la température linéairement croissante ou, pour le moins, réglée et connue, dans une opération analytique courante, prenons l'exem-

(6) BRAUNER, *Z. anorg. chem.*, 1903, 34, 320. — URBAIN, *C. R.*, 1905, 140, 583 ; 1906, 142, 957 ; 143, 598. — GUICHARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1910, 7, 1017 ; 1922, 31, 647 ; 1926, 39, 190. — GUYE et MOLÈS, *J. Chim., Phys.*, 1917. — RUSA et KUSCHMANN, *Z. anorg. chem.*, 1926, 154, 69 ; 166, 257 ; 173, 283.

pie du dosage du calcium, à l'état de chaux vive, à partir du carbonate de chaux, en donnant des nombres obtenus dans une expérience, parmi d'autres. Les opérations successives sont :

1° Calcination du creuset vide, sans couvercle suspendu à son fil, avec, comme d'ordinaire, une tare dans le plateau de gauche de la balance et des poids nécessaires dans le plateau de droite. Refroidissement et pesée continue du creuset, dans le dessiccateur; le poids adopté pour le creuset vide est celui qu'il prend 4 minutes après le commencement de son refroidissement; ici :

$$\text{Tare} = \text{creuset} + 6,7383$$

2° Même opération, après avoir mis un morceau de marbre blanc dans le creuset que l'on équilibre de nouveau, que l'on porte dans le four vertical, seulement à 300° et que l'on refroidit aussi dans le dessiccateur; on adopte le poids après 4 minutes; ici :

$$\begin{array}{rcl} \text{Tare} = \text{creuset} + \text{marbre} + & 3,8074 \\ \text{Le marbre pèse} & 0,9309 \end{array}$$

3° Calcination du marbre dans le creuset sans couvercle, en température linéairement croissante ou tout au moins régulièrement croissante, en observant simultanément les poids, les temps et les températures. La perte de poids commence vers 700°; on la suit, en ajoutant de temps à autre les poids nécessaires sur le plateau de droite de la balance. Elle devient rapide avant 800°; le poids est constant à partir de 1 h. 3/4; on l'observe encore 15 minutes, en laissant monter la température jusqu'à 940°. On refroidit la chaux vive dans le dessiccateur; on adopte le poids réalisé après 4 minutes; ici :

$$\begin{array}{rcl} \text{Tare} = \text{creuset} + \text{CaO} + & 6,2144 \\ \text{La chaux pèse} & 0,5239 \\ \text{Ce qui donne : chaux 0/0 : } 56,2; \text{ calculé : } 56. \end{array}$$

1^{re} Remarque. — L'emploi rigoureux de la température linéairement croissante est surtout nécessaire lorsque la réaction doit se faire par étapes. Quand le phénomène à produire est simple et la méthode au point, il peut y avoir intérêt pour gagner du temps, à réaliser l'ascension de la température plus rapidement au début de l'expérience qu'à la fin ou encore, à fixer la température. Le dispositif de réglage qui a été décrit se prête à tous les désirs : température variable, température constante.

2^e Remarque. — Cet exemple particulier montre qu'en effectuant la décarbonatation dans un four, à température uniforme, il n'est aucunement nécessaire d'atteindre la température très élevée que recommandent de nombreux traités d'analyse; dans l'air en mouvement, la décomposition du carbonate de chaux est déjà rapide pour une tension de dissociation de 100 mm.; elle est aisément terminée avant d'atteindre la tension d'une atmosphère. Les analystes savent d'ailleurs qu'on évapore rapidement de l'eau, fort au-dessous de sa température d'ébullition. Il est à remarquer que la vitesse de décomposition semble fixe du commencement à la fin

de l'expérience, à température constante ; elle est donc indépendante de la quantité qui reste à décomposer à chaque instant. La décomposition du carbonate de chaux dans un creuset est réglée surtout par la diffusion du gaz carbonique.

3^e Remarque. — Un avantage de la technique proposée est la suppression des interminables allers et retours vers la salle des balances, à la recherche du poids constant. Ici, on est prévenu de l'arrivée au poids constant ; une seule mesure à froid suffit.

4^e Remarque. — Le poids observé dans le four chaud, à *température stationnaire*, ou à peu près, est très voisin de celui que l'on observe dans le dessiccateur, après refroidissement.

Qui sait si le premier, faussé surtout par la composante descendante du mouvement de l'air n'est pas aussi ou plus exact que le second faussé par l'adsorption ? L'avenir répondra peut-être à cette question.

CONCLUSION. — Nous ne pouvons pas encore dire dans quelle mesure exacte la technique décrite dans cette note doit s'associer ou se substituer à la technique classique de gravimétrie ; de nouvelles études nous fixeront à cet égard. Mais nous pouvons déjà conclure que l'extension à l'analyse de la méthode d'étude des systèmes chimiques *par pesée continue en température régulièrement variable* est susceptible de diminuer l'effort de l'analyste tout en accroissant l'exactitude de ses opérations.

La Sorbonne. Laboratoire des Hautes Etudes.
(Analyse et Mesures chimiques.)

N° 80. — Sur un hexol acétylénique : $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_2-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CHOH})_2-\text{CH}_2\text{OH}$, et quelques-uns de ses dérivés ; par M. R. LESPIEAU.

(28.1.1938.)

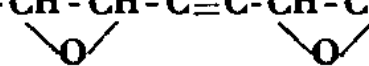
Dans un précédent mémoire (*Bull. Soc. Chim.* [4], 1928, **43**, 657) j'ai indiqué comment, en faisant réagir le dichlorure d'acroléine, pris en petite quantité, sur le dérivé dimagnésien mixte de l'acétylène, on pouvait obtenir le corps $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CHOH}.\text{CHCl}.\text{CH}_2\text{Cl}$ avec des rendements acceptables. Mais on obtient en même temps, en quantité plus ou moins grande, les produits de la réaction de deux molécules de l'aldéhyde dichloré sur les deux fonctions magnésiennes. Ces divers corps se retrouvent mélangés lorsque après acidulation du magnésien on chasse l'éther présent. Par distillation sous 10 mm. au bain-marie on élimine la majeure partie du composé en C_3 et on abandonne le résidu à la cristallisation. De temps en temps on essore par le vide, ce qui est assez facile au début, mais devient ensuite pénible par suite d'un accroissement considérable de la viscosité. D'ailleurs les cristaux isolés vers la fin ne se prêtent plus à la purification ; même rendus très blancs ils fondent sur une vingtaine de degrés.

Tétrachlorhydrine $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CHOH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CHOH}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$.

Les cristaux essorés sont dissous dans le chloroforme bouillant, puis on fractionne les dépôts qui se forment d'abord par refroidissement, puis par évaporation. On recommence sur les fractions faites la même opération en remplaçant le chloroforme par le benzène. On arrive ainsi à isoler une tétrachlorhydrine qui cristallise fort bien par refroidissement de sa solution dans l'acide acétique chaud. Elle fond à $139-139^{\circ},5$; on y a trouvé 0/0 Cl 50,50, théorie 50,71. P. M. par cryoscopie acétique 287, théorie 280.

Il y a bien dans ce corps deux oxhydriles, car additionné d'un excès d'anhydride acétique et maintenu une heure à 140° , puis quelques minutes à 170° , il fournit une diacétine qui fond à $93^{\circ},5-94^{\circ},5$ et contient 0/0 Cl 39,12, théorie 39,01.

Diépichlorhydrine $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$



On agite pendant trois heures la tétrachlorhydrine précédente avec une solution de potasse à 10 0/0, prise en excès d'un dixième. Par repos il se dépose au bas du flacon des cristaux C, imprégnés d'un liquide visqueux L, ce liquide étant d'autant plus abondant que la dichlorhydrine était moins pure. On sépare par filtration sous vide.

C est l'un des dioxydes prévus. Par refroidissement de sa solution dans le benzène bouillant il fournit des cristaux fondant à $59^{\circ},8-60^{\circ},3$. On y a trouvé 0/0 Cl 34,54, théorie 34,29; P. M. par cryoscopie acétique 205, théorie 207.

L bout à 198° sous 30 mm. et à $150-152^{\circ}$ sous 2,5 mm. Il a la même formule plane que C: P. M. par cryoscopie acétique 204,5, théorie 207; 0/0 Cl 34,25, théorie 34,29; $d_{20} = 1,3235$; $n_D^{20} = 1,522$; d'où R. M. 47,70 la théorie voulant 45,76; mais ce désaccord est une confirmation, car s'il y a ici une exaltation de 1,94, il y a lieu de remarquer que l'oxyde $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2$, ainsi que je



l'ai montré (*Bull. Soc. Chim.* [4], 1928, 43, 207) présente une exaltation de 1,47 et la présence de chlore en a augmente l'exaltation.

Je dois à l'obligeance de M^{lle} Gredy le spectre Raman de ce liquide. Voici les raies qu'on y rencontre et la signification de certaines d'entre elles :

225 af (raie acétylénique); 371 b af (raie acétylénique); 704 m; 755 F; 785 af; 879 a F; 923 m; 941 f; 993 f (chlore); 1045 aF; 1081 f; 1113 f; 1201 f; 1239 aF (oxyde d'éthylène); 1267 m (oxyde d'éthylène); 1321 f; 1358 af; 1417 TF (CH_2); 1444 af (CH_2); 2244 TF.

Ce spectre est bien en accord avec la formule indiquée, groupe CH_2 , triple liaison, chlore, fonction oxyde d'éthylène; on y trouve deux raies différentes pour cette dernière, ce qui correspond à un cis et un trans, sans qu'on puisse dire si ces deux dispositions spatiales différentes se rencontrent dans une même molécule ou dans deux molécules différentes. L renferme évidemment une certaine quantité de C mêlée à des stéréoisomères.

Dichlorhydrine $\text{CH}_2\text{Cl}-(\text{CHOH})_2-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CHOH})_2-\text{CH}_2\text{Cl}$.

A 21 g. de C on ajoute 100 g. d'eau et trois gouttes d'acide sulfurique, puis on fait bouillir au réfrigérant ascendant une heure de plus qu'il n'est nécessaire pour obtenir une dissolution totale. On ajoute alors un peu de carbonate de baryum, filtre et évapore à 80° sous 10 mm. Il reste un solide que l'on recristallise dans l'alcool méthylique. C'est bien une dichlorhydrine car on y trouve 0/0 Cl 29,35, théorie 29,35. Elle fond à 130-131°,5.

Si on effectue un traitement analogue au précédent en remplaçant C par L, on obtient des cristaux de la dichlorhydrine précédente souillés par un liquide visqueux et difficiles à purifier.

La dichlorhydrine cristallise en sphérolites. Si on en évapore une solution aqueuse sur une lamelle de microscope, qu'on fasse fondre le résidu par la chaleur, et qu'on abandonne, on aperçoit entre nicois croisés après recristallisation les domaines des divers sphérolites séparés par des lignes très nettes, portions de droites ou d'hyperboles. Les droites séparent les domaines des germes nés en même temps, elles sont équidistantes de ceux-ci. Quant aux arcs d'hyperboles ils séparent les domaines de deux germes qui ne sont pas contemporains, la concavité étant tournée vers l'aîné. Il y a extinction dans deux directions perpendiculaires pour les aiguilles convenablement orientées par rapport aux nicois.

Hexacétine $(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2)(\text{OCOCH}_3)_6$.

A 15 g. du corps précédent on ajoute 12 g. d'acétate de potassium sec et 60 g. d'anhydride acétique, puis on maintient le tout vers 155° pendant 10 heures. On laisse refroidir, on filtre, concentre en chauffant à 100° sous le vide de la trompe à eau, dissout le résidu dans de l'éther, filtre à nouveau, puis chasse l'éther. Il reste un liquide jaunâtre, qui cristallise avec le temps. Les cristaux après séjour sur assiette poreuse fondent à 49-50°. Ils sont solubles dans nombre de solvants organiques, mais par évaporation de telles solutions on n'obtient que des liquides cristallisant peu à peu.

Hexol acétylénique. $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_2-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CHOH})_2-\text{CH}_2\text{OH}$.

On l'a par saponification de l'acétine précédente. Celle-ci est facile : 14 g. d'acétine sont additionnés de 15 g. d'alcool méthylique pur et de deux centimètres cubes de cet alcool renfermant 0,1 g. de gaz chlorhydrique par cmc. On chauffe une heure au réfrigérant ascendant, et l'on voit apparaître des cristaux. On abandonne 24 heures, filtre à froid, et redissout dans l'acide acétique bouillant les cristaux ainsi isolés. Par refroidissement la majeure partie de ceux-ci se dépose. Ils fondent à 145-146°, sont très peu solubles dans l'alcool méthylique bouillant et solubles dans l'eau. On y a trouvé 0/0 C 46,67 et H 7,00; la théorie veut 46,60 et 6,79. Par différence O 46,61, théorie 46,60.

I. N° 81. — De l'action de NO_3H sur le fer et sur le carbure de fer ; par A. TRAVERS et R. DIÉBOLD.

(31.1.1938).

Les réactions de NO_3H sur les métaux sont *en général* très complexes : elles varient en effet, avec la concentration de l'acide utilisé avec la nature du métal, c'est-à-dire avec sa position dans l'échelle des potentiels électrolytiques : les métaux très réactifs réduisent l'acide à des stades de réduction beaucoup plus avancés.

Le cas du fer et du carbure de fer paraît particulièrement intéressant, en raison de l'utilisation de NO_3H comme réactif d'attaque des fontes et des aciers.

Dans cette courte note, nous rappellerons quelques propriétés connues et préciserons certains points, que nous avons eu l'occasion d'étudier.

On sait que le fer est rendu « passif » par immersion dans NO_3H concentré ; la concentration limite à partir de laquelle se produit le phénomène n'est pas donnée avec précision ; nous en verrons plus loin la raison. Le fer, ainsi passivé, plongé dans de l'acide étendu (d. 1,2) ne serait pas attaqué, à moins d'être touché avec un fil de platine.

Au contraire, dans le cas de l'acide étendu de densité 1,2, l'attaque du métal est très vive et accompagnée de vapeurs nitreuses, dues à l'oxydation de NO intermédiairement formé. La présence simultanée d'un peu de N_2O dans les gaz de réaction (1), la formation de NH_3 fixée par NO_3H en excès, sont signalées dans la littérature.

Mais un point capital n'est pas signalé : la *formation exclusive de nitrate ferreux*, si on prend soin de désaérer l'acide par un courant d'azote et si on évite l'échauffement ($< 30^\circ$) du milieu, par un refroidissement convenable du vase où s'effectue la réaction. Ainsi le fer se dissout à l'état ferreux et le sel obtenu n'est pas oxydé à froid par NO_3H en excès.

Le mécanisme de la réaction est très vraisemblablement le suivant :



l'oxyde ferreux se dissout dans l'acide en excès, en donnant $(\text{NO}_3)_2\text{Fe}$. L'acide nitreux est le générateur de NO , suivant l'équation classique :



Si la réaction se poursuit en présence d'air, NO s'oxyde en NO_2 , qui se dégage en majeure partie, et le fer se dissout quantitative-

(1) Le gaz N_2O peut être séparé, après absorption de $\text{NO} + \text{NO}_2$ dans MnO_2H , par extraction à l'alcool amylique, puis caractérisé sous forme de N_2O .

ment. Corrélativement des ions Fe^{+++} apparaissent dans la solution. Si l'attaque a lieu en vase clos, elle s'arrête, lorsque tout l'oxygène de l'air de l'appareil a été consommé, en raison de l'équilibre :



Quand on ouvre le flacon, on constate, en effet, un vide, dû à l'absorption de l'oxygène de l'air préexistant, laquelle entraîne l'oxydation ultérieure de NO, suivie de l'absorption de NO_2 par la solution.

On sait que dans le cas de la réaction à froid du cuivre sur NO_2H de d. 1,2, Veley (2) a montré que l'attaque était due à la présence de traces de vapeurs nitreuses, et qu'en l'absence de ce catalyseur, il n'y avait aucune attaque. Nous nous sommes assurés dans le cas du fer que la présence d'acide nitreux dans l'acide azotique n'était pas nécessaire pour provoquer la dissolution du métal ; l'acide, additionné ou non d'urée, attaque le métal.

Il nous a paru intéressant d'apporter une confirmation des remarques précédentes. Nous l'avons cherchée dans l'étude du *potentiel* du fer dans l'acide nitrique ; nous espérons d'abord, par cette méthode, pouvoir préciser le seuil de concentration de l'acide nitrique, séparant les états d'activation du métal des états passifs. Nous avons déjà obtenu un certain nombre de résultats, quand un travail étranger, inspiré d'une idée analogue et paru dans le recueil (*Z. Elektrochemie* (3)) est venu confirmer nos premières expériences.

Nous résumerons les points principaux ; nous avons commencé nos recherches par des mesures de potentiel du fer dans des acides relativement très dilués ($< 100/0$).

On trouve pour le fer un potentiel nettement *négatif par rapport à l'électrode à hydrogène*, et de l'ordre de $-0,35$ v. à $-0,4$ v. Le métal est donc bien « actif », bien que son potentiel soit un peu plus élevé que la valeur normale ($-0,43$ v.). On ne constate aucune anomalie ; le potentiel obtenu est stable. En l'absence d'air, tout le fer est ferreux.

C'est seulement au voisinage de la concentration 32,4 0/0 de l'acide (d. 1,2) — concentration la plus basse à partir de laquelle l'auteur, Karshulin, a travaillé —, qu'apparaissent des anomalies.

Le potentiel n'est plus stable, il subit des oscillations ; parallèlement, on constate que le métal se recouvre *alternativement* d'une couche *brune*, qui tombe en donnant des stries dans le liquide ; la disparition *brusque* de ce voile est accompagnée d'un dégagement de gaz. Le potentiel est devenu positif et oscille au voisinage de $+0,05$ v.

Avec l'acide à 36,6 0/0, on observe des oscillations très rapides du potentiel, également positif, et qui oscille au voisinage de $+0,30$ v. avec une amplitude de 0,2 v.

Avec les acides de concentration plus élevée, 46,5 0/0 par exemple, le phénomène garde la même allure. Mais la période des

(2) VELEY, *Proc. Roy. Soc.*, 1889, 46, 216 ; *J. Chem. Soc. Ind.*, 1891, 10, 204.

(3) KARSHULIN, *Z. Electr.*, 1935, 41, 224-264.

oscillations est plus longue, par contre leur amplitude est plus élevée, *de l'ordre du volt*.

Enfin, avec NO_3H à 65,8 0/0, le potentiel reste de nouveau stable et très positif: $+1,32$ v.; le *métal conserve son brillant*. Par élévation de température le potentiel baisse; à 50 0/0 par exemple, il atteint 1,15 v.

Ainsi le *passage de l'état actif à l'état passif ne se fait pas brusquement*. On passe par une période troublée, caractérisée par des oscillations du potentiel, qui devient de plus en plus positif.

Le voile brun instable qui se forme sur le métal dans cette période troublée, est très probablement dû au composé $\text{NO} \cdot \text{FeX}_2$, où X est un anion monovalent. Cette combinaison aurait lieu également pour $\text{X} = \text{NO}_3$, bien qu'elle ne soit pas citée dans la littérature. Toutes les combinaisons de ce type sont facilement *dissociables*; l'élévation locale de température due à la réaction donnant NO et $(\text{NO}_3)_2\text{Fe}$, peut suffire à en provoquer la dissociation.

Puisque le fer reste brillant dans NO_3H très concentré (68,5 0/0), il ne semble pas que la passivation puisse être attribuée à la formation intermédiaire de NO, comme on l'a prétendu.

On peut être étonné que le fer reste à l'état ferreux dans NO_3H dilué (< 30 0/0). Dans sa thèse, M. Thiesse (4) a montré que le potentiel de NO_2H , produit de réduction de NO_3H par le fer, était plus élevé que celui des sels ferriques pour $P_{\text{H}} < -0,5$ (conditions réalisées dans l'attaque du fer). D'après ces données, l'oxydation des sels ferreux par NO_3H dans cette zone de P_{H} est *possible*, mais la *théorie ne permet pas d'affirmer qu'elle se produira sûrement*. Il n'y a pas contradiction. Les résistances passives inconnues, peuvent la rendre impossible à la concentration et à la température indiquées par l'auteur (température ambiante, concentration en sel ferreux) (1,6 g. Fe par litre).

Action de NO_3H de d. 1,2 sur Fe_3C .

Cette action est très importante, car elle est à la base de la méthode de dosage du carbone *combiné* dans les fontes et aciers (méthode d'Eggertz). A froid (5), on obtient une attaque *lente* du carbure, qui se produit en *présence d'air*, mais demande un temps relativement grand pour être complète.

Corrélativement la liqueur se colore en brun. Il est vraisemblable que les teintes obtenues sont dues à la dissolution dans l'acide de dérivés nitrés de carbures oléfiniques, obtenus par synthèse directe: action de NO_2 formé dans l'attaque ($\text{NO} + \text{O}$) sur les *oléfines*, qui se produisent dans la réaction de l'acide sur Fe_3C (6).

Aucun solvant organique — même C_2HCl_3 — ne permet d'extraire ces dérivés de la solution acide, la présence de deux groupes NO_2

(4) THIESSE, Thèse de Doctorat ès-sciences physiques, Nancy, 1937 p. 105.

(5) La méthode d'EGGERTZ est surtout utilisée à 80 ou à 100°.

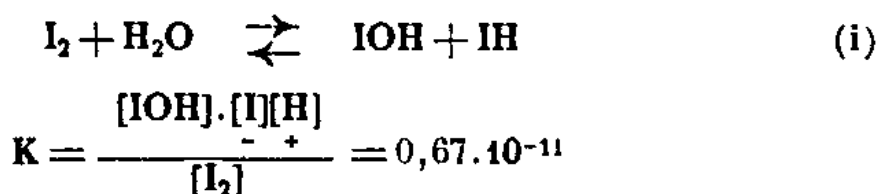
(6) A. TRAYNRS et R. DIÉBOLD, C. R., 1937, 205, 797, 916.

dans la molécule rend la solubilité dans l'eau beaucoup plus grande que dans les solvants organiques (comme dans le cas des dichloro, disulfo naphthalènes — agents mouillants —). Ces teintures d'Eggertz passent dans la potasse quand on neutralise l'acide : il s'agit bien de composés acides. Il serait intéressant d'arriver à les extraire pour pouvoir caractériser plus sûrement leur fonction chimique. Nous n'avons pu y réussir.

II. N° 82. — Sur la réaction de la limaille de fer, et du carbure de fer sur l'iode et l'eau ; par A. TRAVERS et R. DIÉBOLD.

(31.1.1938.)

La réaction énergique de la limaille de fer sur l'iode en présence d'eau et en l'absence de KI, est bien connue des pharmaciens. Elle paraît *a priori* un peu surprenante, si on considère la faible valeur de la constante d'équilibre :



valeur trouvée par Thiesse (1). C'est cependant l'une des plus belles vérifications de l'existence de l'équilibre (1), malgré les très faibles concentrations en présence.

L'expérience montre que dans le cas de la limaille de fer, et en présence d'un excès d'iode, on obtient un polyiodure de fer, du type FeI_6 , analogue à KI_3 , en même temps qu'il précipite un *iodate* de fer. La solution renferme surtout des ions Fe^{++} .

Dans une expérience où nous attaquions 5 g. de fonte blanche par 50 g. d'iode, le P_H final de la solution oxydante, mesuré à l'*électrode de verre*, a été trouvé de l'ordre de 2. La présence d'iodate implique un milieu oxydant ; dans les conditions de P_H observées, le système se comporte sensiblement comme le chlorure double de cuivre et de potassium, réactif classique de Carnot et Goutai.

D'après le travail de Thiesse, l'oxydation des sels ferreux par l'iodate, en milieu de $P_H = 2$, est *possible*, mais la théorie ne permet pas d'affirmer qu'elle se produira sûrement. La présence d'ions ferreux, dans ce milieu oxydant, n'a donc rien d'anormal.

Cette réaction apporte donc une preuve directe et convaincante de l'existence controversée, de l'équilibre :



(1) Thèse de Doctorat ès-sciences physiques, Nancy, 1937, p. 96, BRAY, à partir de mesures de conductibilité, a donné $K = 6 \cdot 10^{-11}$, valeur 10 fois plus forte.

Thiesse a essayé de mesurer avec une électrode de platine le potentiel d'oxydation du milieu : iode + eau. Mais contrairement à ce qu'on pourrait attendre *a priori*, le métal de l'électrode, au lieu de prendre le potentiel d'oxydation, se recouvre d'iode (ce déplacement est la conséquence des positions respectives du platine et de l'iode dans l'échelle des potentiels), il joue alors le rôle d'une *électrode réversible à iode*, du moins jusqu'à $P_H = 6$; au delà de cette valeur, la lame de Pt se comporte comme une *électrode à oxygène*. La mesure du potentiel d'oxydation du milieu iode + eau nécessite donc une électrode autre que le platine; le tungstène pur fournirait peut être la solution.

Attaque de Fe_3C par l'iode et l'eau.

La réaction de l'iode sur l'eau a été proposée pour le dosage de l'oxygène dans les *aciers extradoux* (Cunningham et Price (2), Rooney et Stapleton (3)). Son succès dépend évidemment du comportement des impuretés binaires de l'acier, et en particulier du carbure, toujours présent, même dans un acier extradoux.

Si on fait réagir à *froid* le carbure divisé sur un gros excès d'iode en présence d'eau, il y a désagrégation progressive de Fe_3C , avec libération de carbone très divisé, « actif » (4), et formation : a) de polyiodure de fer, b) d'iodate de fer, comme dans l'attaque du fer pur. Toutefois, en raison de la *lenteur de la réaction*, il paraît difficile, dans le cas des aciers, de pouvoir affirmer que tout le fer du carbure est dissous. C'est pourquoi il serait *a priori* plus sûr de doser dans le résidu d'attaque, *non pas le fer total*, comme on l'a proposé, *mais l'oxygène*; la réaction servirait simplement de *méthode d'enrichissement de l'oxyde* : elle a malheureusement l'inconvénient d'être très coûteuse.

L'attaque de Fe_3C par $CuCl_2 \cdot 2KCl$ (réactif de Carnot et Goutai) (5), conduit également à une décomposition analogue du carbure, avec libération du carbone; on l'effectue en général à 70° , et dans ces conditions, elle est rapide et totale : on retrouve *tout* le carbone dans le résidu.

Ces deux réactions conduisent à considérer la cémentite comme peu stable à froid, puisqu'elle réagit comme ses produits de dissociation, fer et carbone; elles apportent peut être un argument à la nouvelle conception de Kotaro-Honda (6), d'après lequel la cémentite ne serait stable qu'à haute température ($> 940^\circ$).

(2) CUNNINGHAM et PRICE, *Ind. Eng. Chem. (Ed. analyt.)*, 1933, p. 27.

(3) ROONEY et STAPLETON, *Iron. St. Institute*, 1935.

(4) Absorbant l'iode énergiquement.

(5) CARNOT et GOUTAI, *C. R.* 1897, 424, 75; 1897, 448, 213.

(6) KOTARO-HONDA, *Sc. Reports Tohoku*, 1936, 25, 2026.

N° 83. — De quelques considérations sur les volumes atomiques; par Raymond LAUTÉ.

(1.2.1938.)

Après avoir montré que le nombre de protons de l'isotope le plus abondant est pair, l'auteur prouve que les volumes atomiques des éléments d'un groupe correspondant de Carlsohn, d'abord s'alignent, sous certaines conditions, ensuite sont des fonctions du numéro atomique et du nombre quantique principal.

Dans plusieurs mémoires antérieurs (1, 2, 3 et 4), j'ai étudié diverses variables physiques des groupes correspondants de Carlsohn (5). J'obtiens de nouveaux alignements avec le *coefficient de déformabilité* des ions cristallins et les incréments de réfraction de certains ions en solution aqueuse, en utilisant les constantes de Fajans et de ses élèves (6, 7).

La racine carrée du coefficient de cohésion atomique de l'équation d'état de Van der Waais, d'après les valeurs calculées par Van Laar (8), me conduit à quelques alignements intéressants. Je ne donne ici que le plus remarquable : celui du groupe hydrogène-halogènes, dont l'équation est : $Y = 1,2 + 0,83.X$.

	He	Ne	A	Kr	Xe
X	0,6	2,0	3,2	6,9	9,1
	H ₂	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
Y exp.....	1,80	2,90	5,40	6,90	8,80
Y calc.....	1,70	2,86	5,51	6,90	8,75

Je retrouve une nouvelle fois (9, 1, 2 et 4) que l'hydrogène prend place dans la colonne des halogènes.

On sait déjà que la température absolue de fusion T_f , conduit parfois à des alignements (5, 9 et 2). Dans le cas des éléments, ce résultat est rare. On obtient plutôt des courbes assez régulières, tantôt croissantes (halogènes), tantôt décroissantes (alcalins). La différence de structure cristalline entre les éléments comparés, explique en partie les anomalies. J'améliore les résultats, surtout avec les composés, en remplaçant T_f par la somme $(T_f + T_e)$ où T_e est la température absolue d'ébullition sous la pression normale.

J'ai recherché si les poids atomiques ne conduiraient pas eux-aussi, à des alignements. Cette hypothèse donne des résultats peu précis. Pourtant les points représentatifs se placent assez près, de part et d'autre d'une droite, pour qu'on puisse définir, sans trop d'arbitraire, les différents groupes correspondants de Carlsohn. J'ai alors pensé pouvoir améliorer ces résultats en faisant usage des poids atomiques d'isotopes particuliers. Un élément chimique naturel est caractérisé par son numéro atomique N , physiquement défini par la loi de Moseley. Son poids atomique est rarement un nombre entier. L'expérience montre que cet élément est souvent un mélange de divers isotopes, de même numéro N , mais de poids atomiques différents et très sensiblement entiers.

Parmi eux, trois sont particulièrement intéressants :

1° Celui à poids atomique minimum P_1 ;

2° Celui à poids atomique maximum P_3 ;

3° Celui qui est le plus abondant, de poids atomique P_2 .

On peut dire que parmi tous les isotopes naturels, stables dans les conditions physiques et d'évolution actuelles, l'isotope P_2 d'abondance maxima, possède la plus grande stabilité.

En général, il est déterminé sans ambiguïté. Pourtant dans de très rares cas, il y a encore une incertitude. Ainsi pour le Gadolinium, $N = 64$, on a deux isotopes maxima (156) et (158), de même abondance 23 0/0.

Comme cas particuliers, on peut avoir $P_1 = P_3$ (azote), $P_2 = P_3$ (argon), $P_1 = P_2 = P_3$ (fluor). Quand P_1 ou P_3 correspond à un isotope faible, il peut y avoir doute. Aussi je me suis occupé surtout de l'isotope P_2 .

On peut lire que P_2 croît régulièrement avec N . Quatre exceptions sont actuellement discernables. Ce sont les inversions A et K Co et Ni, Se et Br, Te et I. Sauf pour l'hydrogène, on a : $3N > P_2 \geq 2N$.

Parfois ($N < 21$), on a $P_2 = 2.N$. A noter que dans ce cas, figurent surtout des éléments très stables, constituants principaux de l'air, de la cellule vivante et de l'écorce terrestre (C, N, O, Mg, Si, S, Ca). On peut supposer soit que le neutron (masse unitaire neutre résulte de l'union du proton (masse unitaire à charge unitaire positive) et de l'électron (charge unitaire négative sensiblement impondérable) soit que le proton dérive de l'association du neutron et du positon (charge unitaire positive presque impondérable). Le calcul à partir de l'équation relativiste de Schrodinger ne permet que la seconde hypothèse. Si π est alors le nombre de neutrons non combinés à des positons, N devient le nombre de protons et on a :

$$P_2 = N + \pi$$

Sauf pour l'hydrogène pour qui $\pi = 0$, j'obtiens : $N \leq \pi < 2N$.

Parmi les cas où $\pi = N$, se trouvent les éléments à poids atomique pair, signalés plus haut (C, N, O, ...).

Je constate que la différence ($P_2 - N = \pi$), est un nombre pair. Autrement dit, les neutrons s'ajoutent toujours par couples (zéro compris) aux N protons. Cette règle admet actuellement quatre exceptions : le beryllium ($N = 4, P_2 = 9$), l'azote ($N = 7, P_2 = 14$), le xénon ($N = 54, P_2 = 129$), le platine ($N = 78, P_2 = 195$). Seules ces deux dernières exceptions, peut-être, disparaîtront quand les données seront plus précises. Ces éléments exceptés, puisque dans une même colonne verticale de la classification périodique ou dans un même groupe de Carlsohn, les numéros atomiques sont tous ou pairs ou impairs, les poids P_2 sont alors tous ou pairs ou impairs. A une unité près, il doit y avoir autant de P_2 pairs que de P_2 impairs. Actuellement sur les 83 éléments étudiés, 41 ont des P_2 pairs et 42 des P_2 impairs qui correspondent à 43 N pairs et à 40 N impairs. Assez souvent, on a simultanément P_1, P_2 et P_3 ou pairs ou impairs.

Les résultats avec P_2 sur les groupes correspondants de Carlsohn, ne sont pas meilleurs qu'avec P .

Le volume atomique d'un élément est $V = P/D$ où D est la densité absolue. Comme D varie peu avec la température dans le cas des solides, qui seul m'occupe ici, je ne précise pas cette dernière.

L'erreur ainsi commise est assez faible. En toute rigueur, il faudrait utiliser des densités prises à la même température ou plutôt au zéro absolu. Lothar-Meyer puis Nernst en étudiant V en fonction du poids ou du numéro atomique, ont obtenu une courbe d'allure franchement périodique.

Dans les comparaisons entre éléments de la même famille, il est nécessaire de considérer des états solides cristallins identiques ou très voisins.

Avec cette restriction, je constate que le plus souvent, j'ai :

$$\log V = x \cdot \log n - \log N + \log K$$

où (n) est le numéro d'ordre de l'élément dans sa famille (K) et (x) deux constantes de la série. En général (x) oscille peu autour de 3.

Beaucoup plus simplement, mais avec moins de précision, je pose :

$$V = a \frac{n^3}{N} + b$$

Voici quelques exemples :

Gaz nobles : (1) $V = 11,93 \frac{n^3}{N} + 10,6$

Alcalins : $V = 30,25 \frac{n^3}{N} + 2,6$

Alcalino-terreux : $V = 17,5 \frac{n^3}{N} + 1,5$

	He	Ne	A	Kr	Xe	Rn	(104)
Expé.....	27,4	19,2	28,0	30,5	37,0	39,0	—
Calc.....	16,28	19,66	27,60	30,65	36,77	39,03	47,87
	Li	Na	K	Rb	Cs		
Expé.....	13,1	23,7	45,5	55,7	70,0		
Calc.....	12,48	24,28	45,45	54,53	71,16		
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra	
Expé.....	5,3	13,9	25,8	33,7	39,2	45,2	
Calc.....	5,87	13,05	25,12	30,90	40,52	44,37	

L'hélium est seul aberrant. Je retrouve ici la même exception que j'ai signalée (2) pour les volumes critiques.

J'ai constaté que les paramètres cristallins d'éléments d'une même famille, cristallisant dans le même système, sont une fonction linéaire de la racine cubique du parachor de Sugden. Soit (a) ce paramètre.

Par exemple, j'ai pour le groupe du carbone (type diamant) :

$$a = 1,26 \cdot P^{\frac{1}{3}} + 1,44.$$

Pour les gaz nobles (type du cuivre) :

$$a = 1,03 \cdot P^{\frac{1}{3}} + 1,51.$$

Pour le groupe de l'azote (type rhomboédrique à faces centrées :

$$a = 0,87 \cdot V^{\frac{1}{3}} + 0,96.$$

	C	Si	Ge	Sn	Pb	
(a) Calc.....	3,56	5,37	5,70	6,28	6,76	
(a) Expé.....	3,56	5,42	5,64	6,46	(6,70)	
	He	Ne	A	Kr	Xe	Rn
(a) Calc.....	4,14	4,52	5,40	5,72	6,16	6,36
(a) Expé.....	(4,01)	4,52	5,42	5,69	6,20	(6,33)
	As	Sb	Bi			
(a) Calc.....	4,17	4,51	4,71			
(a) Expé.....	4,15	4,50	4,75			

Ensuite, j'ai observé que, ces mêmes paramètres sont une fonction linéaire de la racine cubique du volume atomique.

Par exemple pour les alcalins.

$$a = 1,475 \cdot V^{\frac{1}{3}}$$

Pour le groupe du carbone :

$$a = 3,5 \cdot V^{\frac{1}{3}} - 2,56$$

Pour les gaz nobles :

$$a = 2,67 \cdot V^{\frac{1}{3}} - 2,67$$

	Li	Na	K	Rb	Cs	
(a) Calc.....	3,48	4,24	5,30	5,63	6,07	
(a) Expé.....	3,51	4,24	5,33	5,62	6,05	
	C	Si	Ge	Sn	Pb	
(a) Calc.....	3,55	5,37	5,78	6,31	6,66	
(a) Expé.....	3,56	5,42	5,64	6,46	(6,70)	
	He	Ne	A	Kr	Xe	Rn
(a) Calc.....	4,09	4,53	5,40	5,60	6,21	7,02
(a) Expé.....	(4,01)	4,52	5,42	5,69	6,20	(6,33)

Des résultats précédents, il résulte aussitôt que dans un groupe de Carlsohn le parachor de Sugden n'est pas proportionnel au volume atomique (*) et que la racine cubique du parachor est une fonction linéaire de la racine cubique du volume atomique. Les deux constantes de cette fonction caractérisent le groupe de Carlsohn.

J'ai comparé aux volumes atomiques des gaz nobles, les volumes atomiques des éléments correspondants de Carlsohn, chaque fois que les données me l'ont permis. Pour les calculs, j'ai utilisé les volumes atomiques des gaz nobles déduits de la relation théorique [1]. Dans chaque série, les divers éléments appartiennent au même système cristallin ou à un système très voisin.

Avec ces restrictions, j'obtiens les alignements :

Groupe des alcalins : $Y = 2,825 \cdot X - 32$

Groupe du cuivre : alignement normal, assez exact.

(*) J'avais antérieurement montré (10) que, contrairement à l'opinion de SUGDEN, le parachor moléculaire n'était pas proportionnel au volume moléculaire critique, donc aussi au volume moléculaire au zéro absolu.

Dans ce tableau, assez voisin de celui de Mendeleeff; les éléments se succèdent, sur une même ligne, suivant les numéros atomiques croissants. Dans une même colonne verticale, se trouvent, dans leur ordre de comparaison, tous les éléments d'un groupe de Carlsohn, définissant aussi une même famille chimique. Sur une même horizontale, figurent tous les éléments qui correspondent à un même gaz noble (celui de cette ligne). Les numéros atomiques d'une même colonne, sont tous ou pairs ou impairs.

Je désigne par le symbole TR, placé à la droite de La (57), les terres rares n° 58, 59..., 70, 71, qui sont toutes sur l'horizontale du xénon. Ainsi se trouve éliminé du milieu de la classification périodique, ce groupe difficile à placer et qui en gênait l'harmonie. La colonne du béryllium est une colonne de transition, pour les comparaisons. Aussi parfois Be et Mg ne s'alignent pas avec les alcalino-terreux et forment un sous-groupe à part.

Remarque: Les conclusions précédentes permettent de préciser certains points relatifs au parachor (2). Les alignements que j'ai donnés pour les halogènes, les familles de l'oxygène, de l'azote, du carbone et du bore demeurent sans changement. Les alignements des sous-groupes du chrome, du vanadium et du titane sont corrects mais il ne faut plus en conclure qu'ils passent forcément par l'oxygène, l'azote et le carbone.

S'il en est parfois ainsi, c'est par coïncidence. Par contre, l'alignement du zinc n'est pas une droite principale mais au contraire, une droite secondaire et ce n'est que par hasard qu'elle passe par le point (Be, Ne). Cette remarque faite, l'équation proposée reste exacte. Les alcalino-terreux au contraire, fourniront, quand les données le permettront, la droite principale passant par le point (Ca, A). De même, les alcalins définiront une droite principale comprenant le point (Li, He).

Conclusions: Ce nouveau mémoire précise et complète les diverses recherches que j'ai antérieurement exposées (1, 2, 3, 4) sur les alignements de Carlsohn. Il me permet de donner une classification des divers éléments chimiques, un peu plus harmonieuse que celle de Mendeleeff et qui facilite les comparaisons.

En ce qui concerne les volumes atomiques, je montre d'abord, qu'ils sont des fonctions :

- a. De l'ordre et du numéro atomique.
- b. Du paramètre cristallin.
- c. Du parachor.

Ensuite, qu'ils conduisent à des alignements de Carlsohn, sous certaines conditions.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. LAUTIÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 2337.
- (2) R. LAUTIÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 863 et *J. Chem. Phys.*, 1937, 34, 453.
- (3) R. LAUTIÉ et S. ARTIÈRES, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 667.
- (4) R. LAUTIÉ et M. OSWALD, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 29.
- (5) H. CARLSOHN, *Ber.*, 1926, 58, 1747.

- (6) FAJANS, KONNER et GEFFERKEN, *Z. Elek.*, 1928, 34, 502.
 (7) FAJANS et JOOS, *Z. phys.*, 1924, 23, 1.
 (8) VAN LAAR, *J. Chim. phys.*, 1916, 14, 18.
 (9) J. F. DURAND, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 1382.
 (10) R. LAUTIE, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 1689.

N° 84. — Sur une intervention insoupçonnée de l'industrie des engrais dans la diminution de fertilité des sols; par M. Gabriel BERTRAND.

(2.2.1938.)

On sait aujourd'hui que les plantes renferment dans leurs tissus, à l'état de combinaisons variées et en proportions fort différentes, au moins une trentaine de métalloïdes et de métaux; bien plus, on a établi que la plupart d'entre eux, en particulier le phosphore, le soufre, le potassium, le magnésium, le fer, le manganèse, le zinc, etc., participent aux échanges nutritifs. Ces éléments doivent donc être considérés, aussi bien ceux qui existent en proportions minimales que les plus abondants, comme nécessaires à la production de la matière végétale (1).

Cette considération présente une très grande importance au point de vue agricole. On comprend, par exemple, qu'une plante de grande culture ne puisse se développer normalement dans un sol où, par suite de récoltes successives, la provision assimilable d'un seul des éléments envisagés viendrait à tomber au-dessous d'une certaine teneur, correspondant à celle qui assure son équilibre nutritif; à partir de ce moment et, à plus forte raison dans les années qui suivent, les récoltes diminueront de plus en plus et l'on ne pourra remédier à cette chute de la fertilité par l'apport d'aucun engrais, aussi abondant soit-il, qui ne renfermerait pas le métalloïde ou le métal déficient.

Or, depuis une vingtaine d'années, l'industrie des engrais artificiels, d'accord avec la généralité des agronomes, considère comme sans valeur fertilisante, dans les engrais utilisés jusque-là, toutes substances autres que les éléments fondamentaux: azote, phosphore et potassium; et, pour éviter les frais de transport, devenus onéreux, de ces substances étrangères souvent très abondantes, elle tend à ne plus fabriquer que des engrais dits concentrés, tels que le nitrate d'ammoniac, l'urée, le phosphate de potassium, etc., ne renfermant que des formes simples des trois éléments fondamentaux.

J'ai attiré l'attention, en 1927 et dans la suite, sur le danger pour l'agriculture d'une application trop stricte de cette conception dans le cas du soufre (2). Je voudrais montrer dans cette note qu'il peut en être de même dans le cas du bore.

Ce dernier métalloïde a été trouvé dans toutes les espèces végétales, déjà nombreuses, qui ont été analysées (3). Les proportions sont minimales et, d'autre part, assez variables suivant les espèces ou groupes d'espèces (4). En outre, des expériences de laboratoire

ont montré que le trèfle, la fève, le sarrasin, etc., dépérissent, paissent meurent quand on les cultive dans des solutions minérales exemptes de bore et que l'on peut sauver ces cultures si on ajoute à temps une quantité convenable d'acide borique (5). La proportion de bore contenu dans le milieu nutritif doit toujours être très petite : le métalloïde possède une grande activité physiologique et il faut veiller à ce qu'il ne dépasse pas sa concentration optimale, sinon les phénomènes de toxicité l'emporteraient assez rapidement sur les phénomènes nutritifs (6). J'ajouterai, enfin, que des expériences en pleine terre, entreprises même à l'échelle pratique, ont confirmé dans ses grandes lignes les résultats obtenus au laboratoire (7).

Hormis les expériences ci-dessus, on n'a pas encore recours à l'emploi du bore, ou plutôt de ses composés assimilables, en agriculture. Si l'on a pu échapper jusqu'ici à ce besoin, c'est parce qu'il y a déjà une certaine proportion du métalloïde dans les engrais ordinaires, naturels et artificiels, et que, dans les conditions de la culture courante, l'appauvrissement par les récoltes du stock de bore contenu dans le sol s'est trouvé à peu près compensé. Mais un tel état d'équilibre relatif durera-t-il si la culture devient intensive et si, d'autre part, l'emploi d'engrais chimiques concentrés, exempts de bore ou n'en renfermant plus que des proportions tout à fait insuffisantes, se généralise.

J'ai montré récemment que le bore existe, probablement à l'état de boracite, dans les sels de potasse d'Alsace et j'en ai étudié la répartition dans les couches : la sylvinite, qui constitue la masse essentielle de ces couches, renferme d'un à six kilog. de bore par tonne ; elle est ensevelie entre des bancs d'argile, et même parcourue par de minces feuillets de cette substance, beaucoup plus riche en bore (8) ; mais, par suite des mesures prises pour l'exploitation, elle ne retient presque pas d'argile et sa teneur moyenne en bore, au sortir des broyeurs, est sensiblement égale à la teneur moyenne des couches salines.

C'est ainsi qu'il a été trouvé récemment dans mon laboratoire :

		Bore par tonne (en kg.)
Dans un échantillon de sel brut de la mine Marie-Louise.....	1 ^{er} dosage sur 1,30 g.....	1,9
	2 ^e — — 1,67 g.....	2,2
	En moyenne.....	2,05
Dans un autre échantillon de la même mine.....	1 ^{er} dosage sur 1,21 g.....	3,1
	2 ^e — — 1,71 g.....	2,9
	En moyenne.....	3,0
Dans un échantillon dit moyen du commerce, j'avais trouvé, en 1921.....		2 à 3

Sous l'influence de la conception qui a conduit à la fabrication des engrais concentrés, de la sylvinite est actuellement soumise en Alsace à un enrichissement en potassium : par lavages ou cristallisations systématiques, on élimine du chlorure de sodium et on obtient depuis un produit riche en chlorure de potassium jusqu'à du chlorure de potassium presque pur, on passe d'un minéral ne contenant qu'un tiers et même un cinquième de son poids en ClK à un engrais atteignant au moins 99 0/0 de ce composé.

Au cours de la concentration, le bore reste en grande partie dans

les eaux-mères et dans le chlorure de sodium éliminés. On ne retrouve plus par exemple, que les proportions de métalloïde suivantes :

		Bore par tonne (ou kg.)
Dans un échantillon enrichi à 85 0/0 de ClK, retiré du sel brut de la mine Marie-Louise...	1 ^{er} dosage sur 1,11 g.....	1,6
	2 ^e — — 1,88 g.....	1,3
	En moyenne.....	1,45
Dans un échantillon de ClK des évaporateurs, en petits cristaux, de la même origine.....	1 ^{er} dosage sur 1,17 g.....	0,6
	2 ^e — — 1,80 g.....	0,6
	En moyenne.....	0,6
Dans un échantillon de ClK en gros cristaux retirés du sel brut de la même origine.....	1 ^{er} dosage sur 2,28 g.....	0,2
	2 ^e — — 2,52 g.....	0,2
	En moyenne.....	0,2

La fabrication de l'engrais potassique concentré a donc fortement abaissé la teneur en bore : de la sylvinite brute au chlorure de potassium, cette teneur est tombée de 2 à 3 kg. par tonne à 200 g. seulement. Or, cet abaissement est encore plus sensible quand on arrive à l'utilisation agricole. En place de sylvinite, ne contenant que de 20 à 35 0/0 de chlorure de potassium, on n'emploie plus que du cinquième au tiers de sel pur, de sorte qu'au lieu d'introduire dans le sol, avec 1000 kg. de sylvinite, de deux à trois kg. de bore, on n'en introduit que de 50 à 70 gr., soit de 30 à 60 fois moins.

Il n'y a rien d'étonnant, dans ces conditions, avec les cultures intensives, surtout d'espèces végétales ayant des besoins en bore relativement élevés, comme la betterave, les légumineuses, les crucifères, etc. (9), que le stock de bore contenu dans la terre arable s'appauvrisse d'une manière exagérée, devienne bientôt incapable d'entretenir la santé des plantes qu'on lui confie et ne puisse plus assurer les bonnes récoltes sur lesquelles on comptait.

Dans le cas du bore comme dans celui du soufre, l'emploi des engrais concentrés doit être corrigé par l'adjonction d'une proportion convenable de l'élément éliminé (10). Au chlorure de potassium on pourra ajouter soit de l'acide borique, soit du borax.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) G. BERTRAND, « Sur le rôle des infiniments petits chimiques en agriculture », *C. R. du 8^e Congr. Int. Chim. Appt.*, 1912, 28, 30, et *Ann. Inst. Past.*, 1912, 28, 852.
- (2) G. BERTRAND, *C. R. Ac. Agr.*, 1927, 13, 117 et 146, et *Bull. Agr.*, 1927, 47, 19. « Sur la nécessité de recourir aux engrais à base de soufre et en particulier aux sulfates dans la culture intensive », *C. R. du 9^e Congr. Chim. Ind.*, 1929, p. 519.
- (3) JAY, *B. Soc. Chim.* (3), 1896, 15, 33. — H. AOULHON, Thèse doctorat ès Sciences, Paris, 1910. — G. BERTRAND et AOULHON, *C. R. Ac. Sc.*, 1914, 163, 201.
- (4) G. BERTRAND et H. de WAAL, *C. R. Ac. Sc.*, 1936, 202, 605. — G. BERTRAND et L. SILBERSTEIN, *C. R. Ac. Sc.*, 1937, 204, 1019.
- (5) W. BRANCHLEY et K. WARINGTON, *Annals of Botany*, 1927, 41, 167.
- (6) G. BERTRAND, *Z. Angew. Chem.*, 1931, 44, 920 (et référence bibliographique du 2).
- (7) G. BERTRAND, *C. R. Ac. Agr.*, 1935, 21, 983.
- (8) *C. R. Ac. Sc.*, 1937, 205, 473.
- (9) Voir références bibliographiques (5).
- (10) Ou, d'une manière générale, des éléments nécessaires éliminés.

N° 65. — Non-saturation et pouvoir rotatoire : cas du propényl-allyl-carbinol ; par MM. Denis DUVEEN et Joseph KENYON.

(3.2.1938.)

La préparation et le dédoublement de propényl-allyl-carbinol $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$, ont montré que le pouvoir rotatoire de ce composé contenant deux doubles liaisons (dont la dissymétrie est seulement due à la différence de la position des deux liaisons éthyléniques) est très variable suivant la température et la nature des solvants. Le parachor trouvé n'est pas en bon accord avec celui calculé pour une formule avec chaîne ouverte mais il s'accorde bien avec celui calculé pour un cycle à quatre chaînons.

Beaucoup de travaux ont été faits par de nombreux chercheurs pour mettre en évidence l'influence d'un radical non saturé sur le pouvoir rotatoire. En général, le groupe non saturé exerce un effet plus grand sur le pouvoir rotatoire que le groupe saturé qui lui correspond. Toutefois il apparaît, particulièrement d'après les nombreuses données recueillies par Rupe (*Annalen*, 1903, **327**, 157) que l'effet d'une double liaison est plus élevé quand elle est au voisinage du centre d'assymétrie que quand elle en est éloignée c'est-à-dire $\Delta_{2,3} > \Delta_{3,7} > \Delta_{7,8}$. Ces résultats ont été confirmés par nos propres travaux. Beaucoup de travaux anciens avaient été faits avec des dérivés du bornéol et du menthol, c'est-à-dire avec des substances de structures complexes : de plus, dans un grand nombre de cas le pouvoir rotatoire a été déterminé en solution, ce qui introduisait une complication supplémentaire. La présente communication concerne une partie d'une recherche étendue ayant pour objet principal d'examiner l'activité optique de composés non saturés, de constitution relativement simple, liquides à la température ordinaire. Après avoir étudié des alcools secondaires optiquement actifs contenant une double liaison (Kenyon et Snellgrove, (*J. Chem. Soc.*, 1925, p. 1169; Kenyon et Partridge, *ibid.*, 1936, p. 83, 1937, p. 1313; Hills, Kenyon et Phillips, *ibid.*, 1936, p. 576; Duveen et Kenyon, *ibid.*, 1936, p. 1451) il était naturel d'examiner les propriétés de composés contenant deux doubles liaisons. Nous avons donc dédoublé et étudié le propényl-allyl-carbinol $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$, ce composé étant d'un intérêt spécial, puisque les deux radicaux attachés à l'atome de carbone assymétrique sont isomériques et ne diffèrent entre eux que par la place de la double liaison.

Une première difficulté fut rencontrée dans la préparation de l'alcool racémique suivant la méthode de Grignard ; les halogénures d'allyle ne réagissant pas avec le magnésium suivant le mode habituel (Houben, (*Ber.*, 1903, **36**, 2898), mais on peut employer avec succès l'excellent procédé de Davis et Kipping (*J. Chem. Soc.*, 1911, **99**, 296).

La cristallisation fractionnée du sel de brucine du phtalate acide du *d.l*-propényl-allyl-carbinol conduit à l'obtention du phtalate acide du (+) propényl-allyl-carbinol; mais on n'a pas trouvé d'alcaloïde convenable pour préparer le phtalate acide de l'antipode. Toutefois la cristallisation fractionnée du phtalate fourni par la portion du sel de brucine le plus soluble a donné le phtalate acide du (—) propényl-allyl-carbinol avec la même valeur absolue du pouvoir rotatoire que son isomère optique (+).

Le pouvoir rotatoire du propényl-allyl-carbinol est très sensible à l'influence de la température et de la nature des solvants : α_{5461} variant de $+31^{\circ},36$ à 17° C, à -1.31° à 140° (voir Tableau I,) et de $+19^{\circ},8$ dans la pyridine à $-22^{\circ},7$ dans le chloroforme (voir Tableau II) dans le cas du (+) antipode.

Le diagramme caractéristique construit avec les données du Tableau II montre que les lignes droites obtenues pour les valeurs de $\alpha = 5893, 5461$ et $4358 \text{ \AA}$ se rencontrent pour $\alpha = -2^{\circ}$ (approximativement). De plus, il est intéressant de noter que les déterminations du parachor de l'alcool donne une valeur de $[P]$ qui se rapproche beaucoup plus de la valeur calculée pour une formule cyclique à quatre chaînons que pour une formule à chaîne ouverte (voir partie expérimentale). Il faut ajouter que l'ester phtalique acide du (—) propényl-allyl-carbinol est converti par l'action des acides formique et acétique respectivement en formiate et acétate du (—) propényl-allyl-carbinol: cette réaction est accompagnée dans les deux cas par une grande racémisation sans changement de configuration.

TABLEAU I.

Influence de la température sur le pouvoir rotatoire et la dispersion optique du (+) propényl-allyl-carbinol ($l = 2 \text{ dm.}$).

T°	α_{5428}	α_{5403}	α_{5390}	α_{5401}	α_{5008}	α_{4800}	α_{4358}	$\frac{\alpha_{4358}}{\alpha_{5401}}$
17°	+ 21,18°	+ 25,86°	+ 27,31°	+ 31,36°	+ 37,50°	+ 43,46°	+ 56,25°	1,8
19	18,40	23,00	24,10	28,00	32,00	39,14	50,48	1,8
34	15,12	18,17	19,61	22,64	27,12	31,64	41,50	1,8
47	12,72	15,37	16,89	19,00	22,68	25,61	34,85	1,8
80	4,54	5,38	6,00	6,80	8,50	10,12	13,70	2,0
90	3,80	4,68	5,28	5,69	7,14	8,72	12,0	2,1
99	2,60	3,57	3,70	4,34	5,10	6,50	9,15	2,2
106	1,81	2,10	—	—	3,63	4,70	—	—
109	—	—	2,17	2,37	—	—	5,5	2,3
117	—	0,97	0,98	1,10	—	—	2,5	2,3
119	0,65	—	—	—	1,40	1,90	—	—
122	$\pm 0,00$	—	—	—	—	—	—	—
130	—	—	- 1,25	- 1,05	—	—	—	—
132	—	- 1,26	—	—	—	—	—	—
138	- 0,75	—	—	—	—	—	—	—
140	—	—	- 1,30	- 1,81	- 2,0	—	—	—
17,5°	—	+ 25,82°	(après refroidissement).					

(—) *Propényl-allyl-carbinol* ($l = 0,5 \text{ dm.}$).

1e,5	- 5,27	- 6,43	- 6,79	- 7,80	- 9,35	- 10,81	- 18,92	1,8
------	--------	--------	--------	--------	--------	---------	---------	-----

TABLEAU II.

Influence de la nature des solvants sur le pouvoir rotatoire du (+) propényl-allyl-carbinol à la température ordinaire ($l = 2$ dm.).

Solvant	c 0/0	$[\alpha]_{520}$	$[\alpha]_{589}$	$[\alpha]_{5790}$	$[\alpha]_{5461}$	$[\alpha]_{5320}$
1. C_6H_5N	5,102	—	+ 15,7°	+ 16,5°	+ 19,8°	+ 38,7°
2. EtOH.....	5,105	—	+ 13,8	+ 14,5	+ 18,8	+ 29,7
3. CS_2	4,733	—	+ 1,0	+ 1,0	+ 3,3	—
4. C_6H_6	5,091	—	0,0	—	— 1,9	— 3,0
5. $CHCl_3$	4,960	— 11,7	— 18,3	— 18,7	— 22,7	— 40,3
6. —.....	2,484	— 12,1	— 19,1	— 20,5	— 23,2	— 46,3

TABLEAU III.

Influence de la nature des solvants sur le pouvoir rotatoire de l'ester phthalique acide de (—) propényl-allyl-carbinol à la température ordinaire ($l = 2$ dm.).

Solvant	c 0/0	$[\alpha]_{520}$	$[\alpha]_{5790}$	$[\alpha]_{5461}$	$[\alpha]_{5320}$
Et ₂ O.....	5,015	— 40,7°	— 41,6°	— 47,4°	— 93,2°
EtOH.....	4,741	— 32,0	— 33,5	— 38,6	— 75,0
Nitrométhane.....	5,000	— 20,2	— 20,8	— 23,6	— 45,9
C_6H_6	5,189	— 18,4	— 18,7	— 21,5	— 37,2
AcOH.....	2,467	— 14,5	— 16,6	— 18,4	— 35,1
CS_2	5,000	+ 8,1	+ 8,3	+ 8,7	+ 16,2

L'ester phthalique acide du (+) propényl-allyl-carbinol ($l = 2$ dm.).

EtOH.....	4,988	+ 31,7°	+ 33,3°	+ 38,1°	+ 75,0°
-----------	-------	---------	---------	---------	---------

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Le *d.l.*-propényl-allyl-carbinol fut obtenu avec un rendement de 66 0/0 par l'addition simultanée de chlorure d'allyle (83 g.) et d'aldéhyde crotonique (63 g.) à du magnésium (24 g.) sous l'éther anhydre. Son point d'ébullition est de 64° sous 18 mm. et son indice de réfraction $n_D^{18,5} = 1,4556$ (après Einklaar, *Ber.*, 1916, 49, 211, ébullition 69° sous 21 mm. et $n_D^{13,7} = 1,45527$).

Son *p*-diphényl-uréthane forme de longues aiguilles qui, après cristallisation dans le benzène et l'éther de pétrole, fondent à 87°.

N trouvé 4,1; Calculé pour $C_{20}H_{21}O_2N$, 4,6.

Il n'a pas été possible d'obtenir les composés d'addition cristallisés di- et tétra-bromés.

d.l.-Phthalate acide du propényl-allyl-carbinol. $C_{15}H_{16}O_4$.

Le carbinol (54 g.) a été ajouté à une suspension refroidie d'anhydride phthalique (74 g.) dans la pyridine (50 g.) et le mélange a été modérément chauffé. Le lendemain le liquide visqueux homogène fut mélangé avec un égal volume d'acétone et décomposé avec un léger excès d'acide chlorhydrique dilué. L'ester acide huileux libéré fut agité avec un grand volume d'eau froide jusqu'à obtenir une masse cristalline (125 g.). Après cristallisation dans un mélange

d'éther et d'éther de pétrole on obtient des aiguilles brillantes de point de fusion 79-80°.

Trouvé par titrage avec HONa poids moléculaire : 258; théorie : 258 pour $C_{15}H_{16}O_4$.

Phtalate acide de (+) propényl-allyl-carbinol. $C_{15}H_{16}O_4$.

250 g. de brucine ont été dissous dans une solution chaude du phtalate acide du racémique (218 g.) dans l'acétone (700 cm³). Par refroidissement le sel de brucine du phtalate acide du (-) propényl-allyl-carbinol s'est précipité : après deux recristallisations dans l'acétone nous avons obtenu 150 g. de prismes optiquement pur : F. 177° (déc.), $[\alpha]_{589}^{25} = 24^\circ$, $[\alpha]_{5790}^{25} = 26^\circ,5$, $[\alpha]_{5461}^{25} = 32^\circ,0$, $[\alpha]_{5322}^{25} = 80^\circ,5$ ($l = 2$ dm, : $c = 5,00$ 0/0).

N trouvé : 4,1. — Calculé pour $C_{20}H_{22}O_4N_4$ 4,3.

Des eaux-mères on a récupéré 78 g. de sel optiquement pur. Par décomposition avec l'acide chlorhydrique dilué, le sel fournit l'ester phtalique acide de (+) propényl-allyl-carbinol (F. 78-79°) qui après recristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, donne des amas d'aiguilles blanches de point de fusion 79°. Les pouvoirs rotatoires spécifiques sont indiqués dans le tableau III.

Poids moléculaire : trouvé par titrage avec HONa : 258. — Calculé pour $C_{15}H_{16}O_4$, 260.

(-) Phtalate acide du propényl-allyl-carbinol. $C_{15}H_{16}O_4$.

Les liqueurs mères de la préparation précédentes furent concentrées et décomposées par l'acide chlorhydrique. Les cristaux obtenus d'ester phtalique acide (riche en [-], pauvre en [+]) furent soumis à une cristallisation fractionnée d'un mélange d'éther et d'éther de pétrole : on a ainsi obtenu le (-) phtalate acide du propényl-allyl-carbinol sous forme d'aiguilles blanches de point de fusion 79°. Les pouvoirs rotatoires spécifiques sont indiqués dans le tableau III.

Poids moléculaire : trouvé par titrage avec HONa 257. — Calculé pour $C_{15}H_{16}O_4$, 260.

Par mélange de solutions sulfo-carbonées d'esters acides (+) et (-) on obtient le composé d.l- sous forme de rhomboédres vitreux, compacts, de point de fusion 78-80°.

On a obtenu aussi des sels cristallins du phtalate acide racémique avec l'éphédrine, la quinidine et la cinchonidine, mais, à la différence des sels de brucine, aucun d'eux ne fut obtenu à l'état optiquement pur même après plusieurs recristallisations.

(+) *Propényl-allyl-carbinol*. $C_7H_{12}O$.

On a décomposé l'ester phtalique acide dextrogyre (100 g.) par la sonde (16 cm³ de solution 5 N :) et, par entraînement à la vapeur d'eau on a obtenu le (+) propényl-allyl-carbinol point d'ébullition 59° sous 15 mm. et $n_D^{17} = 1,4552$. Ses constantes rotatoires, dans l'état homogène, sont données dans le tableau I à différentes températures et dans le tableau II pour différents solvants.

Un traitement semblable du (—) ester phtalique fournit le (—) alcool du même point d'ébullition, indice de réfraction et dont les constantes rotatoires sont aussi réunies dans le tableau I. On a pu montrer qu'il n'y a pas de racémisation pendant la saponification par retransformation du (+) propényl-allyl-carbinol en son ester phtalique acide qui, sans cristallisation donne $[\alpha]_{589}^{20} + 30^{\circ},3$ ($l = 2$ dm. $c = 5,015$ 0/0) dans l'alcool éthylique

Acétate de (+) propényl-allyl-carbinol. $C_9H_{14}O_2$.

Il a été préparé en chauffant un mélange de (+) alcool (7,5 g.), de pyridine (6 g, et d'anhydride acétique (8 g.). Ses constantes sont :

Point d'ébullition 69° sous 19 mm.; $n_D^{15} = 1,4270$; pouvoirs rotatoires ($l = 0,5$ dm.).

Temp.	α_{4432}	α_{5893}	α_{5461}	α_{5328}	$\frac{\alpha_{5328}}{\alpha_{5461}}$
15°	— 9,82°	— 11,8°	— 14,36°	— 25,9°	1,78
28°	— 9,29	—	—	—	—
43°	— 8,18	— 11,13	— 13,40	— 23,70	1,73

Trouvé : C 69,7, H 8,6. — Calculé pour $C_9H_{14}O_2$; C 70,1; H 9,1.

L'acétate du *d.l*-propényl-allyl-carbinol, préparé de la même façon à un point d'ébullition de 69° sous 20 mm., $n_D^{17} = 1,4268$.

Réduction catalytique du (+) propényl-allyl-carbinol.

La réduction du (+) propényl-allyl-carbinol dans une solution étherée en employant le nickel Raney (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, 54, 4116) sous 1.5 atmosphère fournit le di-*n*-propyl-carbinol : point d'ébullition 59° sous 14 mm., 153° sous 760 mm., $n_D^{19} = 1,4209$. (Sherrill. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, 52, 1983, donne point d'ébullition 63° sous 16 mm., 154° sous 760 mm. et $n_D^{19} = 1,4205$). Notre produit ne donnait pas de réaction avec le Bromm. Le produit de réduction a été transformé en ester phtalique acide : les aiguilles blanches obtenues par cristallisation dans l'éther de pétrole fondaient à 60°, il n'y avait pas de dépression du point de fusion avec un ester phtalique acide du di-*n*-propyl-carbinol préparé synthétiquement :

Poids moléculaire : Trouvé par titration avec HONa, 262. — Calculé pour $C_{13}H_{20}O_4$, 264.

Détermination du parachor du (+) propényl-allyl-carbinol.

t°	d_4^{20}	t°	γ
0,2°	0,8768	2,9°	27,54 dynes/cm.
9,9	0,8602	16,6	26,47
19,8	0,8500	28,2	25,53
30,3	0,8508	38,1	24,53
40,8	0,8420	42,5	24,08

Les densités ont été déterminées dans un picnomètre de capacité 0,5 cm³ et la tension superficielle par la méthode du « Maximum bubble pressure » de Sugden, l'appareil avait été calibré avec du benzène pur. Ces chiffres donnent $[P] = 294,0$ à 10° et $295,0$ à 40°. Calculé : $[P] = 301,8$ pour chaîne ouverte et $[P] = 294,2$ pour cycle à quatre chaînons.

Transformation du (—) phtalate acide du propényl-allyl-carbinol en (+) formiate de propényl-allyl-carbinol.

On a mis en solution 10 g. d'ester phtalique acide lévogyre dans 20 cm³ de chloroforme avec 13 g. d'acide formique anhydre. Après 60 heures on a filtré l'acide phtalique qui s'était déposé (3 g.) et, du filtrat, on a isolé 4 g. de phtalate acide du propényl-allyl-carbinol partiellement racémisé ($\alpha_{5461} = -17^{\circ},9$; $l = 0,5$ dm., $c = 5,090/0$) et du (+) formiate de propényl-allyl-carbinol $\alpha_{5461}^{15} + 0^{\circ},33$ ($l = 0,5$ dm.) $n_D^{16} = 1,4418$.

Trouvé : C 68,6 ; H 8,53. — Calculé pour C₉H₁₀O₂ ; C 68,6 ; H 8,57.

Transformation du phtalate acide (—) propényl-allyl-carbinol en (+) acétate de propényl-allyl-carbinol.

On a maintenu à 50-60° pendant 25 heures une solution de 11 g. d'ester phtalique lévogyre dans 22 g. d'acide acétique glacial avec 2 g. d'acétate de sodium anhydre. Pendant les dernières 5 heures l'acide phtalique s'est séparée en grande quantité. Dans le filtrat on a trouvé très peu d'ester phtalique qui n'avait pas réagi. Le produit principal était l'acétate dextrogyre du propényl-allyl-carbinol (5 cm³) : point d'ébullition 65° sous 12 mm., $\alpha_{5461}^{18} + 0^{\circ},34$, $\alpha_{5388}^{18} + 0^{\circ},45$ ($l = 0,5$ dm.) ; $n_D^{17} = 1,4766$. A la température ordinaire, cette réaction est très lente, le pouvoir rotatoire de la solution $\alpha_{5461} = -18^{\circ},4$ (Tableau III) restant inchangé après trois semaines.

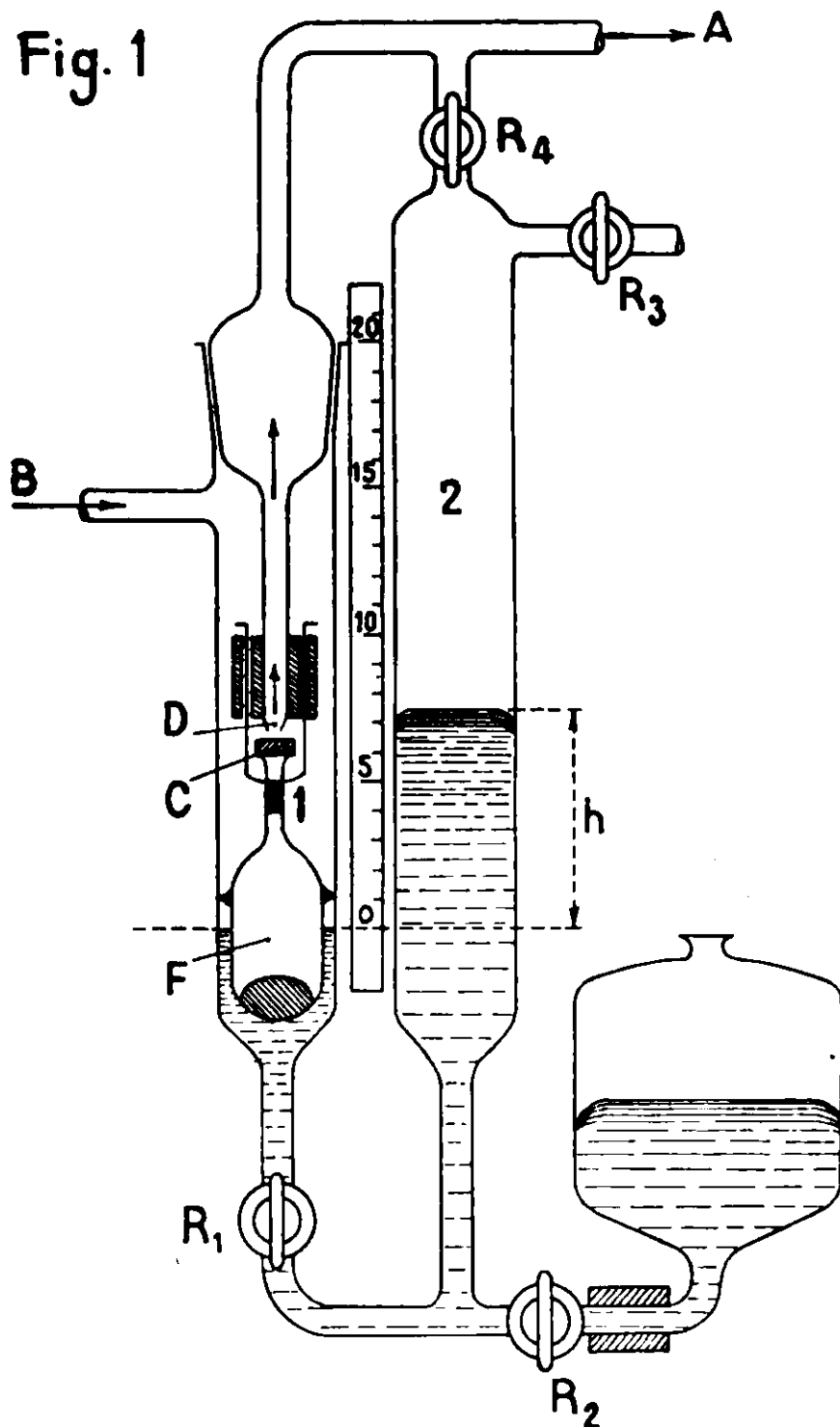
Laboratoire de
Chimie organique.
Collège de France. Paris.

Department of
Chemistry Battersea
Polytechnic. Londres.

N° 86. — Surpreaueur régulateur de pression ;
par F. TROMBE.

(12.2.1888.)

L'appareil décrit (*fig. 1*) permet de réaliser une surpression constante entre deux capacités A et B; cette surpression est faiblement modifiée par les variations de débit gazeux qui peuvent se produire dans la capacité (B).



Il est souvent difficile de réaliser entre deux capacités A et B, une surpression constante (inférieure à plusieurs centimètres de mercure). L'emploi d'une fuite réglable nécessite un débit gazeux constant entre A et B. L'emploi de barboteurs, moins sensibles aux variations de débit, entraîne des oscillations de la pression : ces oscillations deviennent importantes si l'on utilise des barboteurs à mercure qui fonctionnent par intermittence. L'appareil dont la description suit (*fig. I.*) permet d'atténuer très notablement ces inconvénients. Il se compose essentiellement :

1° De deux niveaux de mercure communiquant par un robinet B₁ (ouvert pendant le fonctionnement normal) ;

2° D'un flotteur F solidaire d'un disque C, susceptible d'obturer un orifice étroit D.

Quand la différence de pression h entre A et B est atteinte, le flotteur F descend et entraîne le disque C, libérant ainsi l'orifice étroit D. Dès que la différence de pression entre A et B est inférieure à h , F remonte et C obture l'orifice D. Il s'établit pendant le fonctionnement de l'appareil un régime d'oscillations (oscillations comprises entre 1 et 3 mm.) des niveaux de mercure, qui provoque l'ouverture ou l'obturation de D. La fréquence et l'amplitude des oscillations dépendent de la quantité de gaz à évacuer du tube B vers le tube A, mais la pression en B et dans la capacité qui précède B reste constante. La surpression h peut être également réglée pendant que l'appareil est en marche.

L'augmentation de h se fait par introduction d'une nouvelle quantité de mercure (ouverture du robinet R₂) ; dans ce cas l'appareil est supposé fonctionner sous une pression très inférieure à la pression atmosphérique.

La diminution de h pendant le fonctionnement peut être faite après fermeture des robinets R₁ et R₄, en ouvrant le robinet R₃ qui laisse entrer de l'air dans la capacité (2). L'écoulement du mercure peut alors se faire par le robinet R₂. Les différents robinets sont ensuite remis dans la position indiquée (*fig. L*).

Pour avoir une inertie négligeable de l'appareil, le diamètre de l'orifice D doit être tel que la poussée de bas en haut exercée sur le disque C soit très faible par rapport aux forces produites par les variations de niveau du flotteur.

Si nous considérons entre A et B une différence de pression de 80 mm. de mercure, le diamètre extérieur du tube D étant de 2 mm. (surface 3 mm² environ), la force exprimée en grammes-poids qui s'exerce sur C de bas en haut sera :

$$x = \frac{13,6 \cdot 8 \cdot 3}{100} = 3,26 \text{ g.}$$

Le diamètre du flotteur au niveau du mercure étant 2,5 cm il suffira d'un déplacement y du niveau de mercure de :

$$y = \frac{40x}{4 \cdot 13,6 \cdot (2,5)_2} \neq 0,5 \text{ mm.}$$

pour provoquer le décollement du disque C et de l'orifice D. En réalité dès que le disque C est décollé de l'orifice D, la pression constante entre A et B cesse de s'exercer complètement sur le disque C, et le flotteur retombe dans le mercure d'une fraction de mm.; l'oscillation du bain de mercure, dont nous avons parlé précédemment, est ainsi provoquée, et les successions d'ouverture et de fermeture de l'orifice D se produisent pour une variation de pression beaucoup plus faible que celle que nous avons calculée. On n'observe pas en B, dans le cas que nous avons indiqué (80 mm. de surpression), une variation de pression supérieure à $1/5$ de mm.

Cet appareil permet de régler de façon parfaitement stable des pressions de gaz entre quelques millimètres et 200 mm. de mercure, sans que la surpression soit modifiée notablement par une variation du débit gazeux. Son fonctionnement a été vérifié en utilisant en A soit une pression très faible ($1/20$ de millimètre de mercure), soit la pression atmosphérique.

N° 87. — Four à rayons cathodiques à électrodes réglables (a); par F. TROMBE.

(12.2.1938.)

L'emploi des rayons cathodiques pour la production des températures élevées a été l'objet de nombreuses études. Crookes (1), Parsons et Campbell (2) et Tiede (3) (4) ont donné des réalisations pratiques de fours à rayons cathodiques.

J'ai décrit également en 1934 (5) un four cathodique d'une puissance de 3 kw. qui permet en particulier une mesure précise de la température du creuset anticathode.

Dans l'appareil qui est l'objet de cet exposé, comme dans l'appareil précédent l'émission électronique est produite (dans un gaz à $1/200$ mm. de mercure de pression moyenne) par deux cathodes alimentées sous une tension alternative de 10 à 20.000 volts.

Ce mode de production du faisceau électronique a été préféré au système Coolidge malgré les avantages que ce dernier présente (faisceau cathodique plus puissant, émission électronique parfaitement stable réglée uniquement sous tension constante par la température du filament (b)).

Dans le tube à gaz l'émission électronique est fonction à la fois

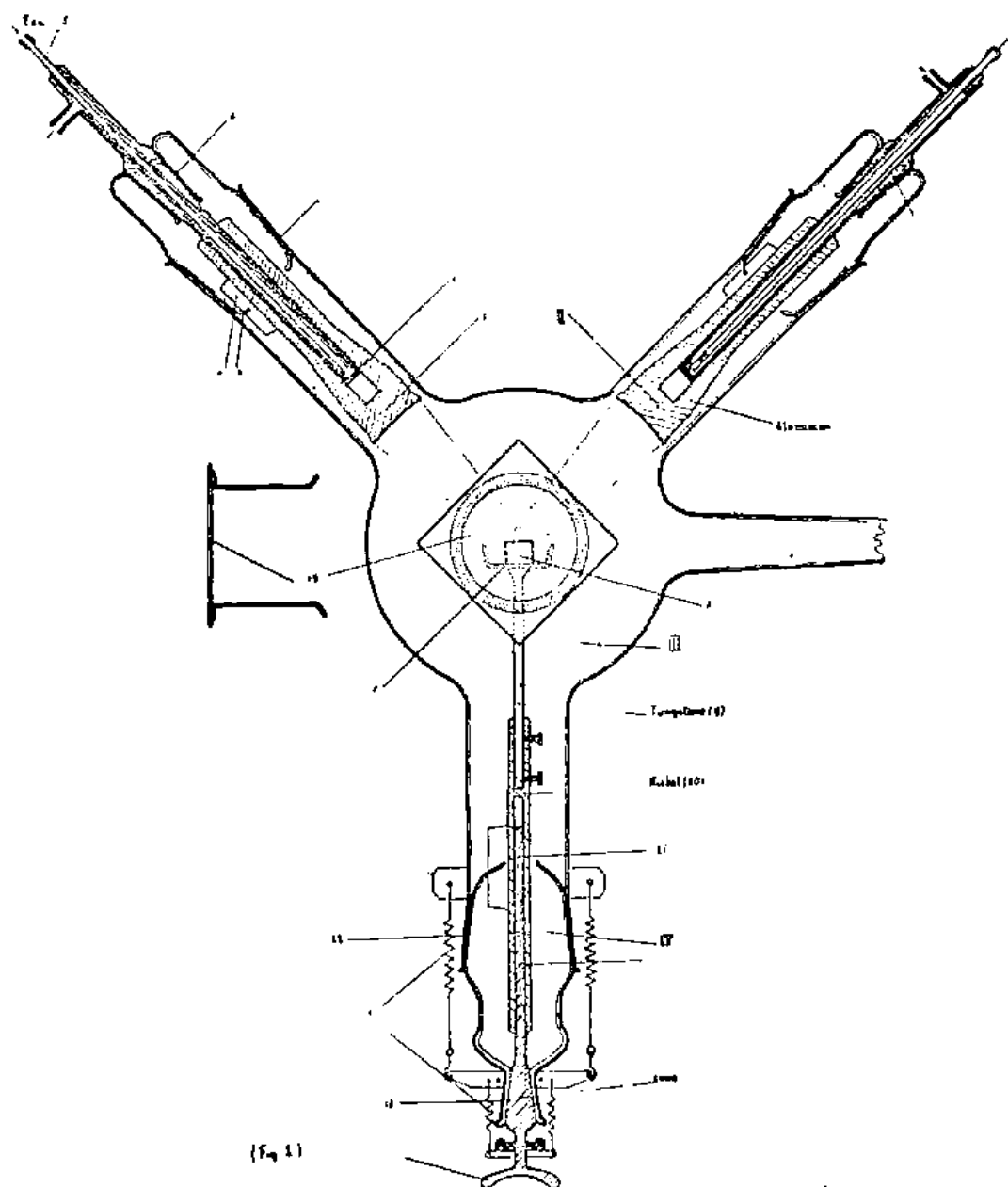
(a) La réalisation de cet appareil a été faite pour la section de chimie du Palais de la découverte.

(b) Un four cathodique à émission électronique par filament, alimenté en courant continu haute tension, permettrait de porter à très haute température une anticathode massive en tungstène. On obtiendrait ainsi une brillance très grande et parfaitement constante. La tension de vapeur du tungstène provoquerait rapidement le noircissement de la plus grande partie de l'ampoule; mais il serait possible de faire sortir le rayonnement par une glace placée à assez grande distance de l'anticathode.

de la différence du potentiel entre électrodes et de la pression qui est susceptible de variations.

Malgré les inconvénients du tube à gaz, il ne paraît pas possible d'utiliser le montage Coolidge dans un appareil où doivent être effectuées des réactions chimiques, des fusions ou des distillations à hautes températures. Le dégagement gazeux au début de chaque chauffage est important et le vide nécessaire pour l'émission du filament serait difficile à obtenir. D'autre part un tube à filament chauffant, fonctionnant en four cathodique devrait être alimenté nécessairement en courant continu haute tension. Le creuset anticathode peut être plus chaud que le filament, l'alimentation en courant alternatif provoquerait alors une émission électronique intense de l'anticathode vers l'ampoule et le filament, celui-ci serait rapidement détruit.

Le four représenté (*fig. 1*) possède comme caractéristique particulière un réglage, sous haut vide, de la position des électrodes et de l'anticathode.



Les cathodes I et II, identiques et le support d'anticathode sont dans le même plan.

L'inclinaison latérale des cathodes est environ de 45°.

L'arrivée de courant sur chaque cathode se fait par un tube d'Invar (1) fermé à son extrémité et rodé dans sa partie supérieure (6) sur un support de quartz. La cathode d'aluminium (1) est fixée sur le tube d'Invar par un filetage de grande longueur. Son refroidissement (nécessaire pour éviter la pulvérisation cathodique de l'aluminium) est assuré par la circulation d'un courant d'eau dans le tube d'Invar (l'entrée de l'eau s'effectue en (5) par un tube de cuivre).

L'électrode est ajustée sur l'ampoule de quartz (III) par le rodage de quartz (2) de grande section.

Le réglage de la distance de l'électrode (I) au creuset anticathode permet de réaliser l'action du faisceau électronique conique soit sur une très faible surface de l'anticathode, soit au contraire (par rapprochement ou éloignement de l'électrode) sur une surface notable. On obtient ainsi un chauffage plus uniforme et moins brutal.

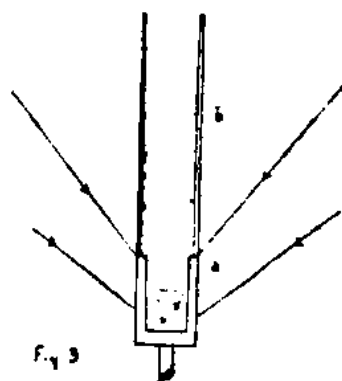
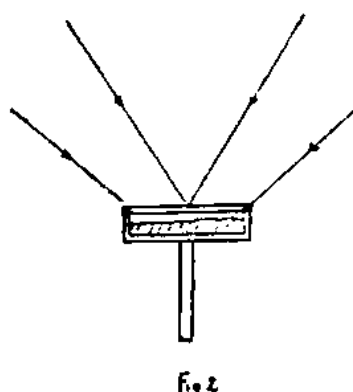
Dans le dispositif indiqué, la position des électrodes peut être modifiée sous haut vide. La rotation sur son rodage (6) du tube d'Invar n'est pas suivie par l'électrode d'aluminium (1) ; celle-ci est retenue latéralement par une plaque (3) glissant dans une fente de quartz (4) solidaire du grand rodage (2). L'électrode ne pouvant tourner monte ou descend sur le filetage d'Invar.

Un dispositif analogue permet le réglage de la hauteur de l'anticathode (7).

La rotation de l'axe d'Invar (11) sur le rodage [quartz Invar] (12) provoque la montée ou la descente du tube de nickel fileté (10) solidaire de la tige tungstène (9) qui supporte l'anticathode (7). La plaque (8) arrête les rayons cathodiques qui passent au-dessus de l'anticathode (7). L'anticathode et son support se séparent du four par le grand rodage (12). Les ressorts (15) assurent l'adhérence des rodages sur leurs bases.

Conjugués avec le réglage des électrodes, le réglage en hauteur de l'anticathode permet le chauffage successif des différents points de celle-ci.

Il est souvent nécessaire d'éviter sur les substances l'action directe des rayons cathodiques. Ceux-ci ont un effet mécanique qui



provoque souvent la projection hors du creuset des matières pulvérulentes ou même compactes, si elles ont une faible densité.

J'ai réalisé différentes formes de creuset qui permettent le chauffage indirect par les rayons cathodiques :

a) Figure 2. — La substance est chauffée en surface sur une plaque épaisse de tungstène qui reçoit directement le bombardement électronique.

b) Figure 3. — Le dispositif permet la distillation sous haut vide d'une substance contenue dans le creuset *a* et qui se condense dans l'allonge *b* placée au-dessus de la région de convergence des faisceaux cathodiques (*).

Les températures de surface des creusets sont mesurées comme il a été indiqué précédemment par une méthode optique en tenant compte du pouvoir émissif du creuset anticathode.

La glace (14) (fig. 1) disposée à une plus grande distance de l'anticathode que le reste de l'ampoule ne noircit pas sensiblement pendant le chauffage du four.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) CROOKES, C. R. *Acad. Sc.*, 1879, 85, 743.
- (2) Ch. PARSONS et A. A. CAMPBELL, *Proc. Roy. Soc. (A)*, 1908, 80, 184.
- (3) TIEDE, *Ber.*, 1913, 46, 2229.
- (4) TIEDE et BIRNERAUER, *Z. anorg. Chem.*, 1914, 87, 129.
- (5) F. TROMBE, *Bull. Soc. Chim. (5)*, 1984, 1, 262.

N° 88. — Appareil pour la nitration de la cellulose par l'acide nitrique en vapeurs sèches; par A. BOUCHONNET et F. TROMBE.

(12.2.1938.)

L'action des vapeurs nitriques sur la cellulose permet d'obtenir des nitrocelluloses de taux d'azote très différents suivant les conditions opératoires. Nous avons réalisé, pour préciser ces conditions, un appareil de nitration permettant d'obtenir à température et à pression constantes, une parfaite régularité de la vitesse de passage des vapeurs nitriques sur la cellulose.

L'appareil comprend :

- 1° Le dispositif de nitration proprement dit ;
- 2° Les absorbeurs et le régulateur de pression, à partir d'une pression constante de 1/10 de mm. de mercure.

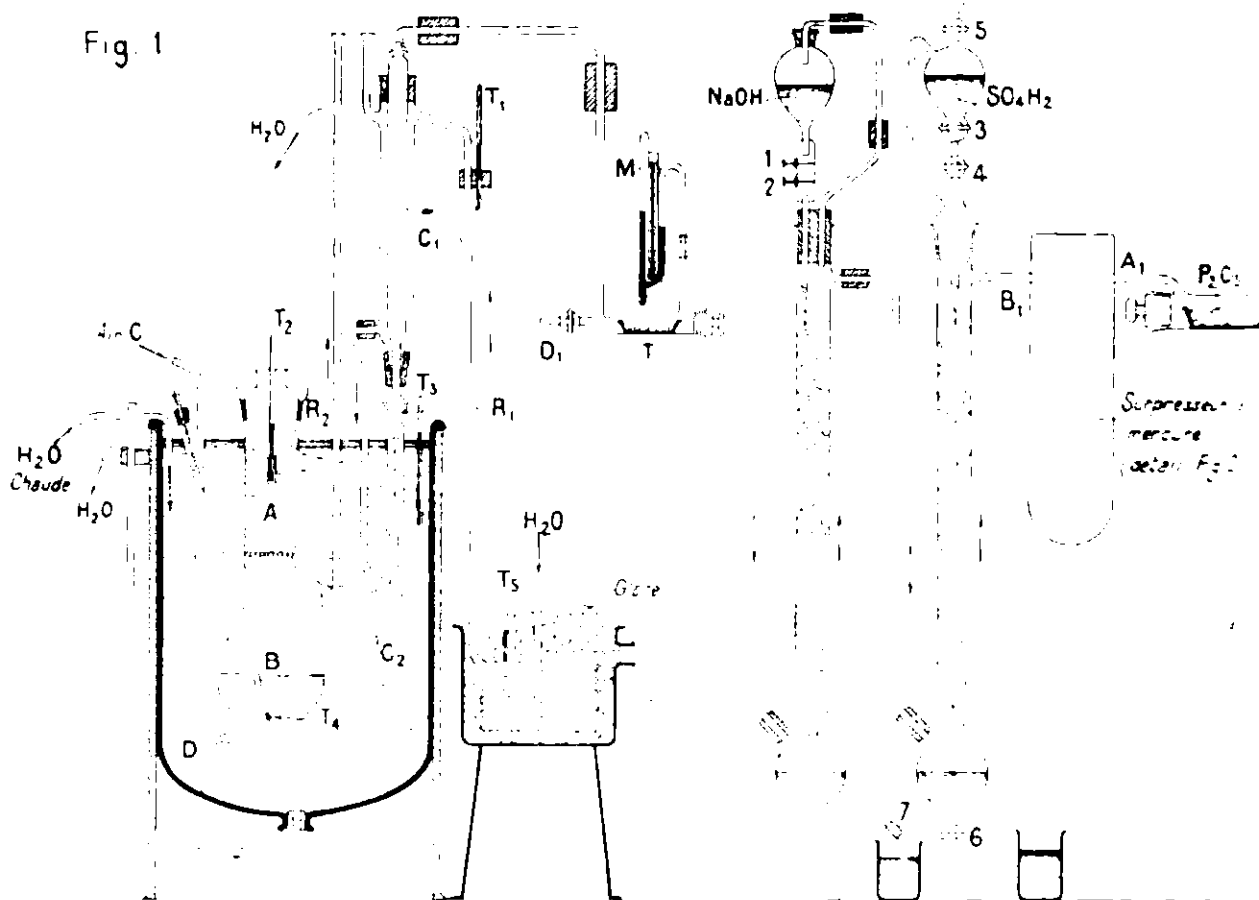
Dispositif de nitration (fig. 1).

L'ensemble (générateur de vapeurs nitriques, capacité de nitration et tube de retour au générateur de l'acide condensé) est placé

(*) Le point d'ébullition du Lanthane a été déterminé approximativement par cette méthode.

dans un bain d'eau à température constante pendant chaque opération (cette température est variable suivant la pression de nitration et la teneur en eau de l'acide générateur) (*).

Fig. 1



L'équilibre de température dans toute la masse du bain d'eau est obtenu par agitation à l'aide d'un barbotage d'air en D(**).

La température de l'acide générateur est mesurée à l'aide du thermomètre T_4 , contenu dans un long tube rodé à son extrémité.

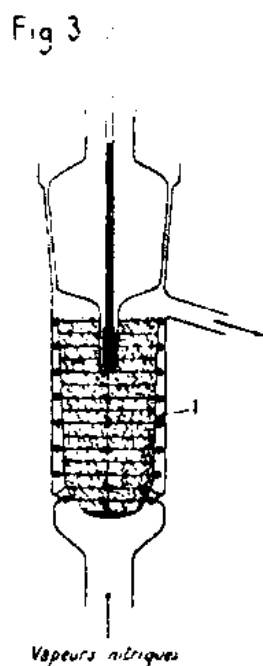
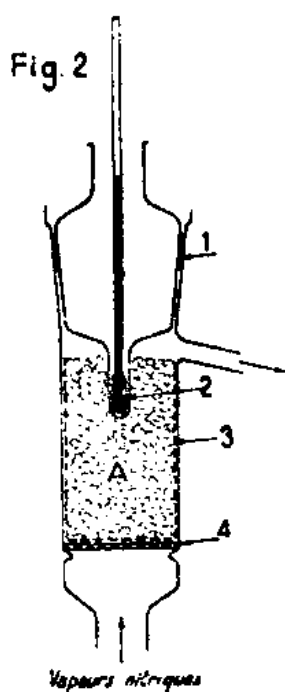
La production des vapeurs nitriques sous 42 mm. et avec une condensation de 60 gouttes à la minute abaisse en moyenne la température T_4 de l'acide à 7° en dessous de celle du thermostat T_3 . Cette différence de température varie naturellement avec la pression de nitration et la concentration de l'acide B. La température du thermostat permet donc de surchauffer la vapeur issue du bain générateur B; d'ailleurs l'élévation de température très notable de la cellulose, élévation due à la réaction de nitration, permet

(*) On sait en effet que la température d'ébullition sous pression constante du mélange acide nitrique-eau croît à partir du point d'ébullition de l'acide nitrique pur jusqu'à ce que la composition du liquide distillé soit de $2\text{NO}_2\text{H} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. La pression de distillation influe très peu sur la composition du mélange à point d'ébullition maximum.

(**) L'agitation d'un bain de liquide par barbotage d'air donne de bons résultats. Ce dispositif est beaucoup moins encombrant qu'un dispositif mécanique.

également d'éviter toute condensation dans la fibre (*). La température de la cellulose A au cours de la nitration est mesurée par le thermomètre T_2 , plongé dans une gaine de verre contenant du mercure. L'introduction de la cellulose se fait par l'orifice rodé R_2 . Le rodage R_2 doit être graissé seulement dans sa partie supérieure en (1); tous les rodages qui sont en contact avec les vapeurs nitriques sont graissés de la même façon. On évite ainsi de souiller de graisse l'acide du bain générateur et le coton nitré. Les vapeurs nitriques après leur contact avec la cellulose sont condensées dans le réfrigérant C_1 , ajusté par le rodage R_1 sur l'appareil.

La tension de vapeur de l'acide nitrique étant de 30,8 mm. à $12^{\circ},5$, il est nécessaire de faire circuler dans le réfrigérant de l'eau déjà refroidie par passage dans un serpentin plongé dans de la glace; la température T_1 de l'eau de réfrigération est maintenue aux environs de 5° C. Dans ces conditions très peu de vapeurs nitriques échappent à la condensation.



La vitesse de passage des vapeurs nitriques est mesurée par le nombre de gouttes condensées par minute dans le réfrigérant C_1 . L'acide qui revient au générateur passe dans le réfrigérant C_2 , placé sur le circuit d'eau froide du réfrigérant C_1 et à la suite de celui-ci. Le réfrigérant C_2 permet de maintenir à une température inférieure à celle du thermostat l'acide condensé avant son retour au générateur. L'acide condensé en C_2 oblige la vapeur produite par le bain B à passer sur la cellulose. Si l'acide en C_2 n'est pas

(*) Sur la paroi de verre de l'appareil (fig. 2) portée à température moins élevée que le centre de la cellulose, l'acide hydraté par la réaction de nitration peut parfois se condenser et dissoudre localement la cellulose nitrée; pour éviter tout durcissement au contact des parois, il convient d'isoler la cellulose dans un panier de platine ou d'aluminium (fig. 3).

refroidi (**) il atteint assez rapidement par contact avec le thermostat une température supérieure à celle de B. L'ébullition s'effectue alors d'un seul coup en C₂, entraîne des projections d'acide liquide sur la cellulose et modifie complètement le régime de distillation. L'emploi d'un réfrigérant en C₂ est donc indispensable.

Absorption des vapeurs acides.

Le vide initial de 1/10 de mm. de mercure est obtenu à l'aide d'une pompe à palettes qui doit être parfaitement protégée des vapeurs acides. La canalisation de vide à la suite du réfrigérant C₁ comporte un robinet D₁ de rentrée d'air placé en avant d'un tube à chaux qui absorbe une partie des vapeurs acides et protège le manomètre M. Ce dernier qui est relié à la capacité de nitration par de larges canalisations, donne la pression des vapeurs nitriques sur la cellulose. Cette pression est d'ailleurs extrêmement voisine de celle qui existe sur le bain générateur d'acide; l'acide condensé en C₂ n'indique en effet qu'une dénivellation de quelques millimètres entre ses deux niveaux. La canalisation de vide aboutit à un absorbeur à soude à circulation continue; nous avons été ainsi amenés à remplacer dans la construction de cet absorbeur les robinets (qui on le sait se bloquent très vite par suite de la carbonatation de la soude) par des joints et des bouchons de caoutchouc. Le réglage du débit de soude est fait à l'aide des deux pinces de Mohr 1 et 2 placées en série. La pression sur la surface du bain de soude est la même que dans les absorbeurs; la régularité du débit est ainsi beaucoup plus facile à obtenir. Cet absorbeur arrête pratiquement toutes les vapeurs nitreuses ou nitriques. La tension de vapeur faible des solutions de soude concentrées (à 30 0/0, 8 mm. à 20°) permet d'éviter l'émission de vapeur d'eau vers la capacité de nitration. Cette vapeur d'eau serait d'ailleurs arrêtée par le tube à chaux T. A la suite de l'absorbeur à soude est placé un absorbeur à acide sulfurique également à effet continu; cet appareil, dont certaines caractéristiques rappellent les colonnes Billy, est adapté à l'absorption sous vide. Le bain d'acide sulfurique est en effet sous la même pression que l'acide admis dans la colonne; le robinet 3 permet le réglage grossier du débit; le robinet 4, dont le boisseau comporte intérieurement une rainure de diamètre décroissant, permet un réglage plus précis du débit d'acide.

Surpresseur régulateur de pression.

Dans quelques essais, les différentes pressions de vapeurs nitriques ont été obtenues à l'aide de barboteurs réglables à phtalate de butyle et à mercure, placés en avant d'une trompe à eau. Les variations de pression dans l'appareil à nitration n'étaient pas négligeables et provoquaient des variations de vitesse de passage des vapeurs nitriques sur la cellulose. Ces variations étaient dues au fonctionnement intermittent des barboteurs.

(**) L'acide liquide en C₁ a une surface de contact très faible avec la vapeur nitrique.

L'appareil qui a été utilisé par la suite est un surpresseur à niveau de mercure dont la description détaillée est donnée dans une autre note (*).

BIBLIOGRAPHIE

Chimica generale ed inorganica. Prof. Giuseppe BRUNI avec la collaboration du Prof. G. R. LÉVI; 4^e édition, 1 vol., 594 pages, 124 figures, 1937-XV. Libreria editrice politecnica à Milan; prix L. 60.

Cet intéressant ouvrage est avant tout destiné aux étudiants; l'auteur prie de n'y vouloir pas trouver un traité complet, mais le cours qu'il professe au Reale Politecnico de Milan.

Dans cette 4^e édition, 264 pages sont consacrées à la chimie générale, 320 pages à la chimie minérale. Les éléments sont décrits groupe par groupe, ainsi que leurs principaux composés, en suivant l'ordre de la classification périodique. Les procédés industriels sont exposés dans leurs principes et non dans leurs détails techniques; l'auteur a toutefois un peu développé les chapitres des combustibles et de la métallurgie.

La ligne générale de l'ouvrage est demeurée la même que dans les éditions précédentes, mais l'auteur s'est soucié d'en revoir le contenu en tenant compte des progrès scientifiques les plus récents. Les modifications les plus importantes concernent l'atomistique; les chapitres sur la radioactivité, les isotopes, la structure de l'atome ont été profondément remaniés; place est faite à un exposé sommaire sur la radioactivité artificielle et la synthèse des éléments; les indications sont même données sur les éléments de numéros atomiques 93, 94, 95 et 96, dus à l'action des neutrons sur les noyaux d'uranium. Les chapitres sur la valence, le système périodique, la structure des cristaux ont eux aussi été revus. Dans la partie descriptive il y a de brèves additions et des modifications au sujet de produits et de procédés nouveaux. G. R.

Lehrbuch der physikalischen chemie (Traité de chimie physique en représentation élémentaire), 4^e édition améliorée par EGGERT J. (1 vol. 681 p.) édition Hirzel, Leipzig, 1937.

L'auteur de cet excellent ouvrage est resté fidèle au but qu'il s'est opposé lors de la 1^{re} édition: exposer aux lecteurs, sous la forme la plus claire et la plus simple à côté des notions classiques, les acquisitions les plus récentes, des diverses branches de la chimie physique. Le développement prodigieux de la physique nucléaire, atomique et moléculaire, de la photochimie, de la cristallochimie et certains autres chapitres l'a obligé, par conséquent, à modifier

) Voir même volume p. 710, F. TROMBE, Surpresseur régulateur de pression.

profondément le texte en maints endroits et d'augmenter le volume de l'ouvrage. Il en résulte comme l'auteur lui-même le reconnaît, un livre plus « épais » mais qui présente l'avantage de n'omettre rien d'essentiel. Bien qu'il soit destiné en premier lieu aux naturalistes, médecins et techniciens, il ne saurait être trop recommandé aux étudiants de chimie et de physique ou aux chimistes industriels désireux de rester au courant des progrès récents de la chimie physiologique.

M. HAÏSSINSKY.

Mikromethodik. L. PINCUSSEN, 1 vol. in-8°, VII + 193 p., 31 fig., Franz Deuticke, édit., Leipzig et Vienne, 1937, carton. 5 rmk.

Recueil de microméthodes d'analyse de l'urine, du sang, des organes, etc. et destiné aussi bien à la clinique qu'aux recherches scientifiques.

Après quelques considérations générales sur la microanalyse et ses procédés : manipulations, pesées, colorimétrie, néphélométrie, l'auteur aborde la série des déterminations quantitatives effectuées sur l'urine : substances minérales et organiques, puis sur le sang, et cette partie constitue à elle seule la presque totalité de l'ouvrage. Les opérations analytiques sont décrites en détail, les appareils spéciaux à utiliser sont représentés par un schéma, la confection des réactifs et liqueurs titrées est toujours très soigneusement indiquée. Pour fixer les idées, signalons que tous ces dosages se font avec une prise d'essai de l'ordre de 1 cm³ d'urine, selon le cas diluée (au 1 : 5 ou au 1 : 10) ou non. Ces microméthodes, très séduisantes, sont rapides et très précises, il est cependant indispensable pour les appliquer d'acquérir le « tour de main » spécial nécessaire pour de telles manipulations.

L'analyse des tissus et produits d'élimination solides comprend les dosages suivants : cendres, eau, alcalins, calcium, magnésium, phosphore, chlore, soufre, fer, sulfates, etc. Pour terminer, deux chapitres sont consacrés à l'examen du sang par analyse des gaz et à la détermination du pH par colorimétrie.

Toutes les analyses décrites sont celles qui s'effectuent le plus fréquemment dans un laboratoire de chimie biologique. En faisant table rase des anciens procédés et appareils usuels, il est possible, grâce à cet intéressant traité, d'arriver rapidement à appliquer exclusivement les méthodes microanalytiques décrites. Les gains de temps obtenus dans un laboratoire ainsi modernisé sont certains et nous encourageons vivement le lecteur à se procurer l'ouvrage de Pincussen.

Katalytische Umsetzungen in homogenen und enzymatischen Systemen. W. FRANKENBURGER, 1 vol. in-8°, XI + 444 p., 22 fig. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig, 1937, br. 34,80 rmk., rel. 36 rmk.

Depuis l'introduction du terme « catalyse » par Berzelius il y a un siècle pour exprimer le fait que certains corps sont susceptibles de déclencher ou de modifier une réaction sans subir eux-mêmes

une transformation apparente on distingue deux époques dans l'étude de ce phénomène : celle qui précède et celles qui sont les observations de Sabatier et Senderens. Alors que dans la première époque les phénomènes catalytiques n'ont joué qu'un rôle relativement restreint tant dans les recherches que dans la vie industrielle, les travaux de Sabatier et Senderens ont déclenché une avalanche d'applications industrielles de la catalyse dont la vie moderne ne saurait plus se passer et l'intérêt industriel en a suscité une reprise de l'étude scientifique. De ce champs immense M. Frankenburger a dans un magistral traité fait le point sur nos connaissances actuelles.

L'énumération de toutes les réactions à caractère catalytique connue jusqu'à présent est précédée d'une étude cinétique de la catalyse, suivie de l'étude des phénomènes catalytiques en milieu homogène gazeux et liquide, puis en milieu hétérogène. Presque la totalité des réactions biologiques est de nature catalytique.

Le domaine des ferments et enzymes est à lui seul très vaste.

A l'enseignement élémentaire et classique de la chimie il paraît indispensable de joindre un cours sur la catalyse pour lequel le traité de M. Frankenburger pourrait servir de modèle et ce traité est appelé à rendre les plus grands services non seulement à ceux dont l'occupation est en rapport direct avec la catalyse, ce qui serait déjà le plus grand nombre des chimistes, mais encore à tous les chimistes qui désirent rester au courant des domaines nouveaux de leur profession. Il serait souhaitable que M. Frankenburger trouve des raisons pour persévérer dans son travail qui se distingue par la clareté et l'étendue de ses connaissances, et qu'il donne à l'avenir de nouvelles éditions qui tiendront le sujet à jour.

Perspectives la biochemistry (Quelques points de vue biochimiques). 31 essais présentés à Sir Frederick Gowland Hopkins par les membres actuels ou anciens de son laboratoire, rassemblés ; par J. NEEDHAM et D. E. GREEN, 1 vol., 361 p., Cambridge university press, Cambridge, 1937.

Suivant l'expression même des éditeurs de l'ouvrage, les auteurs ont désiré par ce volume réaliser un effort créateur collectif pour honorer le doyen de la biochimie anglaise. Ils se sont donné pour but « d'indiquer les orientations de recherche les plus fructueuses dans les différents domaines qu'ils explorent et, tout en conservant l'esprit critique qu'il convient, de spéculer sur l'avenir des problèmes qu'ils étudient ». Le grand nombre des élèves formés par Sir Frederick G. Hopkins, l'intérêt porté par le chef incontesté de l'école biochimique anglaise à des questions très diverses, nous valent une série de 31 mises au point rédigées dans un esprit tel que l'un des auteurs, reproduisant les instructions reçues, tient à marquer que son article, « destiné à la fois à suggérer des idées et à provoquer des réflexions, contient des idées plus spéculatives que celles pouvant ordinairement être exposées dans des mémoires scientifiques ».

On jugera de la variété des problèmes examinés par la simple

énumération des titres des « essais » dont ils ont été l'objet. Les uns sont consacrés à des questions de biochimie générale (biochimie de l'individu, par J. B. S. Haldane ; l'absence de signification des termes de vie et de vivant, par N. W. Pirie ; protéides et organisations cellulaires, par R. A. Peters ; les aspects chimiques des problèmes morphogénétiques, par J. Needham ; la rigidification dans la phylogénie, par E. Baldwin ; oxydation et fermentation, par A. von Szent-Györgyi ; reconstruction de processus chimiques cellulaires, par D. K. Green ; réflexions sur quelques tendances actuelles de la chimie microbienne, par H. Raistrick). D'autres traitent de problèmes biochimiques spéciaux et, tout en conservant une allure spéculative, ils présentent l'intérêt qui s'attache à toute mise au point d'une question en évolution faite par un spécialiste qualifié. En voici le détail : progrès récents sur notre connaissance sur la molécule protéique (D. Jordan-Lloyd) ; forces moléculaires, orientation et films superficiels (N. K. Adam) ; les transporteurs respiratoires (M. Dickson) ; l'hémoglobine (R. Hill) ; la décomposition de l'hémoglobine dans l'organisme animal (R. Lemberg) ; le transport intermédiaire de l'hydrogène dans l'oxydation biologique (H. A. Krebs) ; récentes réalisations dans la chimie des glucides (D. J. Bell) ; les cycles chimiques dans la contraction musculaire (D. M. Needham) ; les protéines du foie (J. M. Luck) ; biochimie des changements de couleur floraux (R. Scott-Monerieff) ; vitamine D (E. Friedmann). Enfin, une série de chapitres est consacrée à des questions de biochimie physiologique ou pathologique et à des problèmes pratiques s'y rattachant : spéculation sur le muscle (J. D. Bernal) ; l'économie de la cellule bactérienne (M. Stephenson) ; la régulation chimique de la croissance des insectes (V. B. Wiggiesworth) ; la fonction biologique du magnésium (I. S. Maclean) ; biochimie des virus pathogènes (B. Holmes et A. Pirie) ; le calcium et la coagulation du sang (J. Mellanby) ; biochimie et troubles mentaux (J. H. Quastel) ; tentatives biochimiques d'étude de la fonction du système nerveux (B. Holmes) ; les toxamines alimentaires (Sir E. Mellanby) ; vitamine C et injection (L. J. Harris) ; poisons et espèces humaines (A. J. Clark) ; les applications sociales de la biochimie (J. Mar rack).

L'ensemble des textes contenus dans ce volume permet de mesurer l'ampleur des réalisations obtenues par l'effort de l'école biochimique de Cambridge dont l'existence et le développement sont l'œuvre de Sir Frederick G. Hopkins. Il présente en outre l'intérêt, à la vérité considérable, d'apporter à bien des questions actuellement en cours d'étude une contribution dégageant de la somme des faits expérimentaux acquis, l'idée générale qui a dirigé la recherche et la signification profonde des faits observés. A cet égard, les élèves de l'école biochimique de Cambridge se sont révélés les dépositaires de l'esprit du maître. La publication de ces essais illustre toute la valeur de l'impulsion donnée par Sir Frederick G. Hopkins à la biochimie, son autonomie vis-à-vis des sciences à qui elle emprunte ses moyens d'action et l'importance des résultats déjà atteints dans notre conception générale des phénomènes de la vie.

Une seule restriction doit pourtant être faite au sujet de ce livre qui est une manifestation si caractéristique des qualités de l'esprit britannique: quelle que soit la clairvoyance avec laquelle ont été choisis les documents expérimentaux utilisés par les divers auteurs, on ne peut s'empêcher de regretter que la documentation française utilisable ait été la plupart du temps négligée. J. ROCHER.

Ergebnisse der Vitamin-und Hormonforschung (Mise au point sur les vitamines et les hormones); L. RUZICKA et W. STEPP, vol. 1, 100 l., 470 p., Akad. Verlagsges. M. B. H. Leipzig, 1938.

Le développement considérable pris au cours des dernières années par la biochimie des hormones et des vitamines rend difficilement accessible, même aux chercheurs dont l'activité est consacrée à certains de ces corps, l'ensemble des recherches poursuivies dans ce domaine. Aussi, comme le fait remarquer Sir Frederick G. Hopkins dans la préface du premier volume de cette nouvelle collection, était-il devenu indispensable de disposer périodiquement de mises au point exposant avec conscience les progrès des diverses sections au cours de leur évolution. L'initiative des professeurs Ruzicka (Zurich) et Stepp (Munich) vient à point pour réaliser ce but, grâce à la collaboration compréhensive de l'Akad. Verlagsges. M. B. H. de Leipzig. L'association du professeur Ruzicka, un des premiers parmi les organiciens de la biochimie, et du professeur Stepp, ancien d'un très grand mérite et pionnier des questions posées par la biochimie de la nutrition, indique avec quelle largeur de vue cette collection entend remplir son rôle.

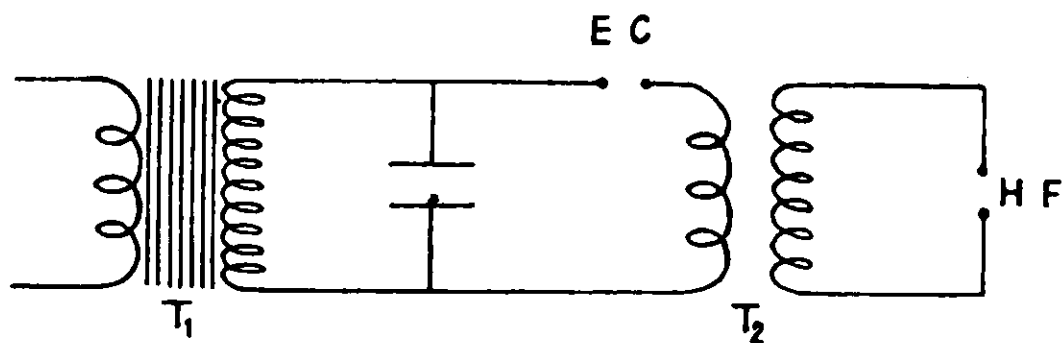
Le premier volume contient onze monographies traitant les uns des plus actuels de la biochimie des hormones et des vitamines, à savoir: I. Les problèmes les plus importants posés par la chimie des vitamines de l'enfant (E. von Glanzmann), II. Réparation de la vitamine C dans l'organisme (A. Giroud), III. La chimie des hormones du lobe postérieur de la glande pituitaire (Stehle), IV. Les vitamines B, sauf B₁, et les flavines (C. A. Jenkin), V. Importance des ergones, des enzymes et des substances adjuvantes dans la vie cellulaire (H. von Euler), VI. Les rapports entre l'hypophyse et les glandes germinatives (W. Berner), VII. Chimie de la vitamine B₁ (thiamine) (R. R. Williams), VIII. Vitamines et production (H. Guggisberg), IX. Chimie de la vitamine B₂ et de ses satellites (T. Reichstein), X. Chimie des hormones sexuelles mâles (M. W. Goldberg), XI. La chimie des hormones sexuelles femelles (G. F. Marrian). La seule énumération de ces titres suffit pour juger l'étendue considérable du domaine que la collection propose de contrôler dans l'avenir. Par ailleurs, la liste des auteurs ayant pris part à la rédaction de ce premier volume est la meilleure garantie de la qualité des textes qui nous sont présentés. Tous les sujets traités sont d'un égal intérêt. Pour certains d'entre eux, il n'existait pas de mise au point très récente et facilement accessible et, pour ceux dont tel n'était pas le cas, la revue actuelle est assez d'originalité et de nouveauté pour que sa lecture

soit des plus profitables. Il y a lieu de faire ressortir tout particulièrement dans ce premier volume, l'intérêt qui s'attache à la juxtaposition de chapitres exclusivement biochimiques et de chapitres spécifiquement physiologiques consacrés aux mêmes hormones.

Il faut savoir gré aux directeurs et à l'éditeur de cette nouvelle collection d'avoir assumé l'initiative d'une publication dont l'opportunité n'est pas discutable et dont la réalisation s'avère des plus satisfaisantes.

J. ROCHE.

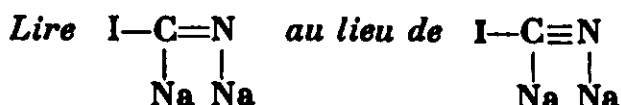
ERRATA



Mémoire N° 191, p. 1715, 1937.

Remplacer la figure 1 par le schéma ci-dessus.

Mémoire ZAPPI et LABRIOLA, *Ball.* 1938, 5, 28,



Mémoire LÉGER, 1938, 5, 184,



APERÇUS RÉCENTS

SUR LA

STÉRÉOCHIMIE DES COMPLEXES MINÉRAUX

Conférence faite devant la Société Chimique de France,
le 11 Février 1938,

Par M. Jean-Paul MATHIEU

INTRODUCTION.

§ 1. La stéréochimie des complexes minéraux a pu être fondée grâce à l'existence, dans cette classe de composés, d'architectures moléculaires ou ioniques dont le champ d'existence n'est pas trop étroitement défini.

Si l'on soumet le complexe à des traitements assez variés, on parviendra toujours à le décomposer en ses éléments. Cette décomposition peut d'ailleurs admettre plusieurs modes et plusieurs degrés. Aussi, pour définir ce que nous entendons par complexe minéral, nous choisirons *arbitrairement* un domaine assez vaste de conditions expérimentales, et nous poserons que tout composé du type considéré qui ne manifeste pas, dans ces conditions, les propriétés de ses éléments — ou de certains groupes de ses éléments — mérite le nom de complexe.

Comparons, par exemple, les propriétés de deux combinaisons que de nombreux traités étudient sous le même nom de complexes : le chlorure cobalteux ammoniacal : $\text{Cl}_2\text{Co}, 6\text{NH}_3$, et le chlorure de cobaltihexammine : $\text{Cl}_3\text{Co}, 6\text{NH}_3$.

Le premier est un sel rose, qui se forme par action de l'ammoniac gazeux sur le chlorure cobalteux sec ; cette formation est réversible, et le composé possède une tension de vapeur d'ammoniac qui ne dépend que de la température ; en solution, il se décompose d'abord en chlorure cobalteux et ammoniacque ; on peut calculer sa chaleur de formation par les formules de la thermodynamique, en partant soit des données sur la tension de vapeur, soit de la chaleur de dissolution. Le composé cobaltique se forme par des réactions d'oxydation encore mal connues (27), à partir de solutions de chlorure cobalteux et de sels ammoniacaux ; c'est un sel jaune, dont la tension de vapeur d'ammoniac est insensible à la température ordinaire ; il ne perd de l'ammoniac qu'au-dessus de 200°C , en se décomposant finalement pour donner du chlorure cobalteux et de l'azote ; il est soluble dans l'eau sans décomposi-

tion, même à l'ébullition, et on ne peut en extraire l'ammoniac, même par les acides concentrés.

Les deux sortes de complexes donnés en exemple ont donc des propriétés bien distinctes. Les premiers sont soumis à des équilibres mobiles régis par la loi des phases. Les seconds sont éloignés d'être en équilibre thermodynamique avec leurs constituants ; ils ne sont pas stables, mais ne persistent qu'à la faveur d'états de contrainte ; ils peuvent toutefois être robustes, c'est-à-dire subsister à l'état métastable dans un domaine étendu de conditions extérieures.

Si nous considérons l'état des solutions des deux composés donnés en exemple, nous voyons que seul le second peut être appelé complexe. Le domaine que l'on choisit généralement pour étudier et définir les complexes minéraux est celui des solutions aqueuses. Ce choix, qui est arbitraire je le répète, se justifie par l'importance du rôle qu'ont joué, dans l'établissement de la systématique des complexes, les mesures de cryoscopie, de conductivité, de pouvoir rotatoire, et les réactions par voie humide. La chimie des complexes de Werner est essentiellement une chimie d'ions.

Les auteurs français (180) ont distingué à bon droit, d'après les propriétés de leurs solutions, deux types extrêmes de composés : d'une part, les *combinaisons moléculaires* (*) — les *sels doubles* en sont un cas particulier — dont les propriétés résultent de l'addition des propriétés de leurs composants ; d'autre part, les *complexes parfaits* (**), dont les constituants sont dissimulés et les propriétés nouvelles. Mais, entre ces deux classes de composés, l'expérience montre qu'il existe toute une série d'intermédiaires, les *complexes imparfaits*, qui sont, en solution, l'objet de réactions d'équilibre d'autant plus déplacées vers la libération des constituants que le complexe est plus éloigné de l'état parfait. La distinction entre complexes parfaits et combinaisons moléculaires possède, à ses limites, un sens expérimental précis. Si l'on admet son fondement, elle a pour conséquence de limiter l'extension de la systématique de Werner aux complexes parfaits, ou voisins de l'état parfait, en réservant les formules dualistes aux combinaisons moléculaires.

§ 2. Dans ce qui suit, nous considérerons seulement des complexes assez voisins de l'état parfait pour que l'étude d'un nombre suffisant de leurs propriétés physiques et chimiques ait conduit à représenter leur structure par des assemblages rigides d'atomes. On a fait remarquer que c'est à la métastabilité des complexes parfaits qu'est due la possibilité de représentations stéréochimiques et l'existence de cas d'isomérie (180).

Nous examinerons successivement : la symétrie de l'assemblage des constituants du complexe, c'est-à-dire la forme géométrique du groupe complexe ; l'isomérie de position ; l'isomérie optique ; enfin quelques transformations chimiques qui respectent le type de structure. Mais une question préliminaire se pose : la différence de pro-

(*) Anlagerungsverbindungen des auteurs allemands.

(**) Einlagerungsverbindungen.

priétés, si nette entre les complexes parfaits et les combinaisons moléculaires, est-elle due à une différence dans la nature des liaisons chimiques qui maintiennent assemblés les constituants de ces deux groupes de composés ? Cette question se rattache à la théorie de la valence, qui a fait récemment des progrès importants ; nous l'examinerons d'abord (*).

CHAPITRE PREMIER

Existence et caractères distinctifs des complexes parfaits.

L'existence même d'une stéréochimie suppose que les forces de valence qui unissent les constituants du complexe possèdent des directions définies dans l'espace. On peut alors supposer que la disposition régulière des groupes coordonnés est due, soit à des actions directrices orientées, exercées par l'atome central, et préstant à la formation du complexe ; soit à l'équilibre de forces exercent les uns sur les autres les composants du complexe, une fois celui-ci formé.

3. *Théories de la valence de coordination.* — Pour interpréter la nature des valences de coordination, on les a rapprochées tantôt des valences hétéropolaires, tantôt des valences homopolaires, ce qui les rattache à l'un ou à l'autre de deux groupes de théories de valence, qui présentent entre eux des différences profondes.

La théorie de Kossel (99, 130) considère que les forces de valence de coordination, principales comme secondaires, sont de nature électrostatique, comme les valences ioniques. Kossel assimilait d'abord les ions en présence à des sphères rigides, dont les charges sont suivant la loi de Coulomb. La valeur de la coordinence est alors déterminée par l'énergie potentielle de l'ensemble ; la formation des groupes coordonnés résulte de leurs attractions et répulsions mutuelles.

La théorie primitive a subi plusieurs amendements : Magnus (1) a tenu compte des rayons ioniques pour déterminer la place disponible autour de l'atome central, et de l'existence de dipôles ou de pôles permanents chez les radicaux ou les molécules neutres.

On trouvera, rappelée dans l'appendice I, la définition des termes employés dans la systématique des complexes. Il m'a fallu supposer que le lecteur connaît les traités fondamentaux écrits sur la Chimie des complexes (180, 186, 185). Mais il n'a pas semblé inutile de rappeler brièvement, mais précisément, quelques points de la théorie de la valence et les bases physiques de certaines méthodes employées aujourd'hui dans l'étude des complexes. Pour ne pas alourdir l'exposé, ces points ont été traités en appendices. Les progrès de nos connaissances sur la structure des atomes et des molécules ont d'ailleurs fait l'objet d'une série de conférences qui ont paru dans ce *Bulletin* (nos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7).

En particulier, je renverrai souvent le lecteur aux conférences de M. et de M. Bauer, dont je me suis efforcé de suivre les notations et la terminologie qui concerne les grandeurs que l'on considère dans l'arithmétique et la mécanique des atomes.

coordinés, ce qui permet d'interpréter les liaisons entre atomes neutres ou molécules. Fajans (42) a montré l'importance de la polarisabilité des ions et des atomes, qui permet, d'une part la création de dipôles induits dans les groupes coordinés, d'autre part une fusion plus ou moins étroite des atmosphères électroniques en présence (appendice 4).

La théorie électrostatique fait pressentir que les éléments capables de jouer le rôle d'atome central dans un complexe doivent posséder un faible volume moléculaire et une forte charge ionique ; et que les groupes coordinés les plus faciles à fixer renferment des atomes particulièrement polarisables. L'expérience vérifie ces prévisions, en montrant que la formation des complexes est fréquente lorsque l'atome central appartient à l'un des éléments des séries de transition, et lorsque les groupes coordinés sont des radicaux ou des molécules polaires.

La première théorie qui ait tenté de rapprocher, au contraire, la coordinence de la liaison homopolaire (eovalence) est due à Sidgwick (165). Elle s'inspire de la théorie de Lewis-Langmuir sur la formation de doublets par mise en commun d'électrons entre les 2 atomes unis. Lorsqu'il s'agit, dans la formation des complexes, de l'union entre l'atome central et un radical dont l'électrovalence est négative, ou une molécule possédant un électron libre (NO), la coordinence est, en fait, une covalence ordinaire, le radical fournissant un électron, l'atome central un autre. Mais la théorie rend compte de la possibilité de coordonner, par valence secondaire, même des molécules apparemment saturées. Une telle molécule *A* ne possède pas d'électron impair : elle doit donc s'unir à l'atome central *M* par une paire de ses propres électrons. Ici donc, *A* et *M* ne jouent pas des rôles symétriques dans la formation de la liaison. *A* se nomme le *donneur*, *M* l'*accepteur*. Il est clair que toute molécule neutre ne peut fonctionner comme donneur, mais qu'elle doit posséder, pour remplir ce rôle, une paire isolée d'électrons de valence. C'est le cas pour les molécules NH_3 et H_2O , qui possèdent respectivement une et deux paires d'électrons libres et qui, on le sait, entrent très fréquemment dans les complexes. La théorie de Sidgwick exige, bien plus que celle de Kossel, une connaissance approfondie de la structure électronique des atomes et des règles de combinaison des électrons. Aussi les progrès faits récemment dans ce domaine par la physique expérimentale et par les nouvelles théories quantiques ont-ils servi à préciser et à élargir la théorie chimique des valences homopolaires. On trouvera l'essentiel de ces importantes théories exposé en (7) et résumé dans l'appendice 2.

Il convient ici de chercher quel progrès les conséquences du principe de Pauli et les idées de Pauling et Slater sur la formation des valences dirigées apportent aux conceptions de Sidgwick, et quels sont les avantages et les faiblesses de la forme actuelle de la théorie pour l'explication de la coordinence :

a) Le rôle joué par les éléments des séries de transition s'explique parce que leurs sous-groupes électroniques superficiels sont incomplets, et que la différence d'énergie des niveaux correspondants est faible (7, § XV).

b) On a reproché à la théorie de Sidgwick de ne pas fixer la valeur de la coordinence de l'atome central, ce que fait la théorie de Kossel. Dans la théorie de Pauling, cette valeur est égale au nombre de combinaisons linéaires d'intensité suffisante que l'on peut former à partir des fonctions propres libres dans cet atome.

c) La nouvelle théorie explique la disposition dans l'espace des valences dirigées, et nous verrons qu'elle confirme en général les prévisions stéréochimiques choisis depuis longtemps par Werner. Les valences dirigées ne préexistent pas dans l'atome central, mais leur répartition dépend du nombre et de la nature des constituants du complexe formé.

d) Une fois le complexe formé, il n'y a plus de différence de valeur entre les valences de coordination principales et secondaires. Werner était parvenu à la même conclusion par des arguments expérimentaux qui seront examinés plus loin. Mais il faut faire une remarque. Le mécanisme par lequel se forme une liaison de valence ou de coordinence principale (voir appendice 2), est assez intuitif, bien que rudimentaire, si l'on admet les postulats à base de la théorie. Au contraire, le mécanisme de la formation d'une covalence secondaire, où l'on peut distinguer un donneur et un accepteur, paraît beaucoup moins clair, et voici pourquoi : la répartition des fonctions d'ondes de l'atome central et leur extension dans l'espace se conçoit lorsqu'il existe dans cet atome perorbital des fonctions d'ondes libres, c'est-à-dire des électrons célibataires. Mais dans la formation d'une valence secondaire, les fonctions propres que l'on fait intervenir n'ont qu'une existence virtuelle chez l'atome accepteur, puisque aucun électron n'occupe les cases quantiques correspondantes. Il faut alors admettre l'enchaînement de faits suivant, assurément peu satisfaisant : le couple d'électrons de l'atome donneur se scinde, et l'un d'eux vient occuper la case quantique vide de l'atome central accepteur ; dès lors, à cette case correspond une fonction d'ondes, et l'électron fixé par l'accepteur peut se lier à son ancien partenaire du donneur, par un mécanisme analogue à celui de la formation d'une covalence ; finalement, les deux électrons du donneur occupent la même case quantique. Il se présente encore une difficulté : si l'on veut rendre libres, attention des électrons fournis par le donneur, un nombre suffisant de cases quantiques, par exemple 2 cases $3d$, une $4s$, trois $4p$ pour former l'ion $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$ à structure octaédrique, il faut modifier ainsi (fig. 1) la figure 32, II (page 787) : cet état de l'ion

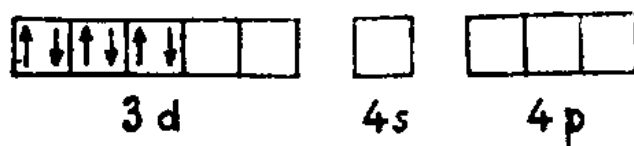


Fig. 1.

, où tous les électrons sont appariés, n'est pas l'état normal. Quelle influence apparaît-il ? Les auteurs de la théorie ne le disent pas.

§ 4. *Domaines d'application des diverses théories : complexes parfaits et combinaisons moléculaires.* — Nous sommes donc en présence de deux théories des valences de coordination, l'une où les forces de valence ont toutes une origine électrostatique, l'autre dans laquelle on rapproche les coordinences des covalences, qui diffèrent essentiellement des électrovalences : le couplage par résonance et l'échange d'électrons entre deux atomes, qui interviennent dans les nouvelles théories quantiques, sont en effet des phénomènes de nature nouvelle.

En vérité, il semble que chacune de ces deux théories ait son domaine d'application dans la chimie des complexes, et qu'on puisse dire — en supposant un instant bien tracée une distinction qui, on l'a vu, n'a rien d'absolu — que la théorie électrostatique convient à la formation des combinaisons moléculaires, tandis que la formation des complexes parfaits ne peut s'expliquer que par la mise en commun d'électrons. Ce ne sont pas là des vues abstraites, mais l'une et l'autre des théories en présence prévoient pour les complexes formés sur leur modèle, certaines propriétés que l'on peut chercher à reconnaître par l'expérience.

La théorie électrostatique permet d'indiquer les composés les plus stables dans le cas des ammines des sels alcalins et alcalino-terreux (12) ; de prévoir la stabilité comparée des ammines et des hydrates des mêmes sels ; d'obtenir des résultats cohérents dans le calcul de l'énergie de fixation des molécules d'ammoniac sur les sels alcalino-terreux ou de l'énergie d'hydratation. Il n'est pas douteux qu'elle rende compte d'une façon assez satisfaisante d'un grand nombre des propriétés des combinaisons moléculaires telles que les polyhalogénures ou les composés amminés étudiés à l'état solide, principalement par Biltz (11) ; on en trouvera de nombreux exemples dans le traité de van Arkel et de Boer (3). Par contre, à la lecture de cet ouvrage, on est frappé par la rareté des applications de la théorie précédente aux complexes parfaits. C'est que les calculs fondés sur l'électrostatique n'ont jamais conduit à une explication complète des propriétés de cette classe de composés. Il est déjà difficile à une théorie de forces centrales agissant suivant la loi de Coulomb, de rendre compte de la stabilité des ions complexes en solution aqueuse, et des structures de ces ions dissous ; l'explication d'autres propriétés des complexes lui échappe : phénomènes magnétiques, existence d'isomères optiques sans racémisation.

En théorie, on peut distinguer les liaisons homopolaires des liaisons ioniques en soumettant les atomes liés à une *dissociation adiabatique*. L'analyse du phénomène (7 § XVI) montre que la distinction entre les deux modes de liaison n'est pas toujours nette (voir page 793) ; mais elle montre aussi que la liaison aura de grandes chances d'être homopolaire si l'énergie d'ionisation du cation diminuée de l'affinité électronique de l'anion (39, 27°) est fortement positive. Cette règle éclaire les remarques déjà anciennes d'Abegg et Bodlander (180, chapitre 4) sur les relations entre l'électroaffinité des éléments et leur tendance à former des complexes.

La détermination du type de valence au moyen du parachor n'est

pas applicable aux complexes minéraux, qui ne peuvent être fondus sans décomposition.

§ 5. *Propriétés magnétiques et structure électronique.* — Les propriétés magnétiques des complexes parfaits sont assez particulières pour que l'on puisse en faire un critérium de leur définition. On trouvera dans l'appendice 3 un résumé des idées actuelles sur le magnétisme des atomes et des ions. Nous examinerons ici comment sont modifiées les propriétés magnétiques des ions des éléments de transition lorsqu'ils forment des complexes parfaits.

A cet effet, Sidgwick avait proposé une règle d'application simple, fondée sur la pénétration des électrons appartenant aux groupes coordonnés dans les couches électroniques de l'atome central. Le nombre total d'électrons de l'atome central est donné par son numéro atomique Z ; à ce nombre, on ajoute celui des électrons qui sont fournis par les atomes, radicaux, ou molécules qui entrent dans la formation de l'ion complexe, soit un pour une liaison de valence principale avec un groupe électronégatif, deux pour une liaison de valence secondaire; enfin il faut retrancher (ou ajouter) un nombre d'électrons égal à l'électrovalence positive (ou négative) de l'ion complexe. Le nombre que l'on obtient ainsi est le *numéro atomique effectif* (N.A.E.) du complexe (165).

Exemple : Ion $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{++}$ $Z_{\text{Co}} = 27$; 5NH_3 fournissent 10 électrons; 1 Cl fournit un électron; l'ion complexe étant électrobivalent positif a perdu 2 électrons. Le N.A.E. est égal à :

$$27 + 10 + 1 - 2 = 36.$$

Dans l'exemple précédent, le N.A.E. est égal au numéro atomique du Krypton; cela veut dire que l'atome central s'est entouré d'une sous-couche électronique $4p$ complète, qui lui donne une structure de gaz rare. Cette propriété, qui rapproche la formation d'un ion complexe de celle des ions simples des éléments normaux, explique un fait expérimental important que beaucoup d'ions complexes parfaits sont diamagnétiques, bien que leur atome central soit le plus souvent paramagnétique, dans l'état d'électrovalence où il se trouve. Si le N.A.E. du complexe n'est pas celui d'un gaz rare, le complexe est paramagnétique. Bose (14) avait cru pouvoir énoncer la règle suivante: Si son N.A.E. diffère de n unités du numéro atomique du gaz rare le plus proche, le complexe possède un moment magnétique permanent (paramagnétisme) qui vaut n métons de Bohr. Cette règle n'était qu'assez grossièrement vérifiée.

En plus, Sidgwick admet que la structure de gaz rare entraîne une stabilité particulière pour les complexes qui la possèdent. On trouve ainsi que les cobaltocyanures (N.A.E. = 37) ne sont pas les plus stables, alors que les cobalticyanures (N.A.E. = 36) le sont. Pour cette règle est d'un emploi très incertain lorsqu'il s'agit de comparer des complexes dont l'atome central est différent. Bien que soit difficile de donner une définition précise de la robustesse d'un ion complexe, on admettra que celle de l'ion $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$ (N.A.E. = 33) est bien supérieure à celle de l'ion $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$.

bien que ce dernier ait un N.A.E. égal à 36. On trouverait sans peine bien des exemples analogues.

Il y a plus : l'existence d'une relation entre le diamagnétisme et la structure de gaz rare a été mise en doute. Par exemple Sidgwick et Stoner citent l'ion complexe $[\text{Zn en}_3]^{++}$ (*) dont le N.A.E. est 40, et qui cependant est diamagnétique. En conséquence, Sidgwick proposait de limiter la règle aux éléments de transition. Mais les ions $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ et $[\text{PtCl}_4]^{--}$ sont robustes et diamagnétiques, bien que leur N.A.E. soit 84, le gaz rare voisin (Em) ayant le numéro atomique 86.

On a considéré également comme des anomalies : que les ions $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+++}$ et $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$ aient un paramagnétisme très différent de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{---}$, car le N.A.E. calculé est le même pour tous ; que $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ soit paramagnétique et $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{--}$ soit diamagnétique, bien qu'ils aient tous deux un N.A.E. égal à 34.

En réalité, sous la forme primitive que nous venons d'exposer, la théorie du magnétisme des complexes était à la fois trop vaste, car elle supposait que les liaisons de tous les complexes sont formées par mise en commun d'électrons ; et trop simple, car elle se bornait à un dénombrement des électrons, négligeant leur répartition dans l'atome.

On échappe au premier de ces défauts en faisant une distinction entre complexes parfaits et combinaisons moléculaires. Aux premiers seuls s'appliquent les idées de Sidgwick, modifiées comme on le verra plus loin. Mais si l'on admet que la formation des secondes est due à des actions électrostatiques, alors les couches électroniques de l'atome central conservent, en première approximation, leur structure, et les calculs de Sidgwick sont ici hors de propos. Le paramagnétisme des complexes de ce type doit être celui de l'ion simple du métal central. Aussitôt s'expliquent nombre d'exceptions à la règle de Sidgwick. Reprenons par exemple la comparaison entre les complexes $\text{Cl}_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ et $\text{Cl}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$; le premier est diamagnétique, bien que l'on calcule pour l'ion Co^{+++} un moment permanent de 5 à 7 magnétions de Bohr (**); le second est paramagnétique et possède 5,3 magnétions de Bohr (23), alors que les mesures donnent, pour Cl_2Co , 5,04 magnétions.

De même, $\text{Br}_2[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]$ possède le même nombre de magnétions que SO_4Mn ; $\text{Cl}_2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]$ et les ammines de Cl_2Fe à 1,2,6 NH_3 , le même nombre que Cl_2Fe (***) (97). De façon analogue, l'ion Zn^{++} étant diamagnétique, $[\text{Zn en}_3]^{++}$ le sera si l'on admet une liaison ion-dipôle entre Zn et les molécules d'amine.

D'autre part, l'excessive simplicité de la théorie primitive du magnétisme appliquée aux complexes parfaits a subi, depuis le

(*) *en* = éthylènediamine.

(**) Selon que le calcul est fait par la formule (4) ou la formule (1') de l'appendice 3.

(***) Ces propositions sont valables en gros. Il n'y a pas toujours un accord numérique excellent entre les nombres mesurés pour les sels simples et les complexes (98); peut-être cette discordance est-elle due à la diversité des couplages $\begin{matrix} \rightarrow & \rightarrow \\ l, & s? \end{matrix}$

développement des nouvelles mécaniques quantiques, un perfectionnement tout semblable à celui qu'a reçu la théorie des liaisons homopolaires. Ce progrès a permis l'explication d'anomalies apparentes; il a toutefois été une cause de divergences, car les divers auteurs n'attribuent pas tous la même composition aux diverses couches électroniques (9). Pauling (140) admet la structure électronique établie sur les données spectroscopiques, et qui semble actuellement la mieux assurée; nous suivrons donc sa théorie. Considérons les ions complexes tétracoordinés à structure carrée(*), du type $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{++}$. On sait (appendice 2, p. 789), qu'ils peuvent se former lorsque sont libres : une fonction 5 *d*, une fonction 6 *s*, trois fonctions 6 *p*. C'est le cas pour l'ion Pt^{++} , dont le schéma des cases quantiques est le suivant (fig. 2).

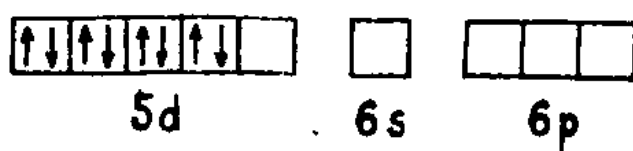


Fig. 2.

Les quatre groupes NH_3 coordonnés ne peuvent fournir que huit électrons qui n'empliront pas les cinq cases quantiques vides. Mais (voir app. 2) quatre seulement de ces cinq cases sont habitables : les huit électrons les occupent exactement. On explique ainsi que les complexes de ce genre, bien que n'ayant pas un N.A.E. de gaz rare, soient stables et diamagnétiques, car les électrons étant tous appariés, le moment de spin total *S* est nul.

Les trois dernières colonnes du tableau II (page 792) donnent les moments magnétiques calculés par la formule (4) (page 791) dans l'hypothèse de diverses répartitions dans l'espace des groupes coordonnés dans le complexe. Ce qui nous importe surtout, pour l'instant, c'est que *l'existence du paramagnétisme et la valeur du moment magnétique permanent permettent souvent de distinguer les complexes parfaits des combinaisons moléculaires*. La colonne « ion » du tableau II contient les moments des ions métalliques libres, [qui sont ceux des complexes dans le cas où les groupes coordonnés sont retenus autour de l'atome central par des forces électrostatiques].

Mais l'examen du tableau II montre que l'étude du magnétisme ne permet pas toujours la distinction précédente. Pour les éléments de transition dont la couche *d* incomplète contient de 1 à 3 électrons, la théorie prévoit le même nombre de magnétons, quels que soient la coordinence et le type stéréochimique. De plus, jamais l'étude du magnétisme ne permet de distinguer entre une structure « ionique » et une structure homopolaire à configuration tétraédrique. Prenons par exemple, l'ion $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$. Si l'on admet une liaison $\text{Cu}-\text{NH}_3$ par attraction électrostatique, le moment magnétique sera celui de l'ion Cu^{++} , qui correspond à la présence

(*) La réalité d'une structure carrée pour les complexes du platine, admise ici sans discussion, sera examinée plus loin.

d'un électron célibataire (*fig. 3, I*). Mais il en sera de même si les NH_3 sont liés à Cu par mise en commun d'électrons, à condition d'admettre que ce sont la fonction $4s$ et les fonctions $4p$ qui interviennent dans la liaison (*fig. 3, II*).

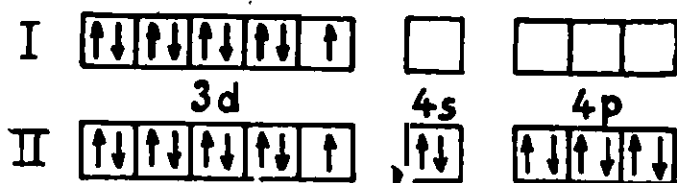


Fig. 3.

§ 6. *Effet Raman et nature des liaisons chimiques.* — Autant pour chercher une confirmation des résultats donnés par l'étude des propriétés magnétiques que pour y suppléer dans les cas où elle est inutilisable, nous sommes conduits à examiner d'autres méthodes expérimentales capables de distinguer entre les liaisons de valence ioniques et les liaisons homopolaires. Il semble que l'étude de l'effet Raman, encore peu appliquée jusqu'à présent à l'étude des complexes (*), puisse y rendre des services (72, 184).

La théorie et l'expérience (voir appendice 4) montrent qu'un composé binaire dans lequel les atomes sont reliés par une valence ionisable ne donne pas, en solution dans l'eau, de raies Raman de vibration. On doit donc s'attendre à ce qu'une combinaison moléculaire, très dissociée en solution, fournisse un spectre Raman où figureront seules les raies que possèdent éventuellement ses constituants. Au contraire, un complexe parfait devra donner un spectre Raman dans lequel apparaîtront : d'abord, les raies des groupes coordonnés, dont la fréquence est le plus souvent connue, et peut d'ailleurs être modifiée dans le complexe, comme on le verra plus loin; ensuite, de nouvelles raies, qu'il est naturel d'attribuer aux vibrations entre l'atome central et les groupes coordonnés (vibrations du complexe proprement dites).

C'est ainsi que Bose et Datta (15), étudiant le spectre Raman des composés $\text{Cl}_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ et $\text{Cl}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$, dont nous avons déjà comparé d'autres propriétés, ont trouvé pour le premier composé seulement une raie Raman qu'ils attribuent à une vibration du complexe. D'autres ions complexes très imparfaits, comme $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{++}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{++}$, ne donnent pas de raies du complexe (40). Au contraire, on a trouvé de ces raies, parfois intenses, chez tous les complexes parfaits suivants : $\text{Cl}_2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$, $\text{Cl}_2[\text{Pt en}_2]$ (125); les composés de triéthylènediamine des métaux : Pt, Rh, Ir (126).

Mais il y a plus : on peut espérer que l'effet Raman permettra de déterminer la robustesse des complexes imparfaits intermédiaires entre les combinaisons moléculaires et les complexes parfaits. En effet (voir appendice 4), le passage de la liaison ionique idéale à la liaison homopolaire se fait en tenant compte de la défor-

(*) La forte coloration que présentent beaucoup de complexes est la cause de grandes difficultés dans cette étude.

ion (polarisabilité) des couches électroniques des atomes (42), propriété dont dépendent la production et l'intensité des raies Raman. On conçoit donc que l'intensité des raies Raman puisse varier avec la déformation, et par suite ce qu'on pourrait appeler le « degré d'homopolarité » de la liaison, ce qui déterminerait la place occupée par le complexe entre la combinaison moléculaire et le complexe parfait. Cette idée intéressante, exprimée clairement par Maschun (40), est cependant loin de prendre actuellement une forme précise, parce qu'on ne connaît pas de relation théorique entre l'intensité d'une raie et la déformation supposée des couches électroniques, et aussi parce que les mesures d'intensité des raies Raman sont d'une technique délicate. Toutefois, des mesures d'intensité relative (69) ont déjà montré que les complexes $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{++}$ et $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{++}$ possèdent des liaisons voisines du type ionique. En plus, certaines observations qualitatives sont en accord avec la règle précédente : ainsi $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ donne des raies du complexe faibles et peu nettes ; les composés $[\text{Zn}(\text{en})_3]^{++}$ et $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{++}$ ont des raies du complexe beaucoup moins intenses que les complexes parfaits correspondants de Pt et Rh (126). Il faut citer ici une application récente de l'effet Raman à l'étude des complexes. Nous avons caractérisé un complexe parfait par la simulation de ses constituants ; or cette dissimulation est partiellement mise en évidence par la disparition de certaines fréquences Raman propres aux groupes coordonnés. C'est ainsi que la forte raie $\Delta\nu = 3360 \text{ cm}^{-1}$, caractéristique de la molécule NH_3 , se trouve, dans un peu modifiée, dans le spectre Raman des complexes parfaits : $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{++}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{++}$; elle est faible dans le spectre de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ (40) ; elle disparaît dans le spectre des complexes parfaits $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{++}$, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \text{ py}]^{++}$ (62) (*). Cette disparition, confirmée par l'étude du spectre infra-rouge (90), n'est d'ailleurs pas encore reçue d'explication théorique bien satisfaisante.

A mesure que les complexes sont plus voisins de l'état parfait, l'étude de l'effet Raman montre donc l'atténuation de propriétés des groupes coordonnés et l'apparition de propriétés nouvelles dues à leur coordination. La distinction entre complexes parfaits et combinaisons moléculaires que l'on peut fonder sur cette méthode est généralement en très bon accord avec celle qui repose sur l'étude du magnétisme. Toutefois, certains faits demanderaient des éclaircissements. Par exemple : les cyanures complexes de Fe, Cu, Zn, Cd, Ni, qui sont des complexes chimiquement robustes ; dont on peut calculer avec succès les propriétés magnétiques par la théorie de Pauling, montrent difficilement les raies de complexe.

§ 7. *Existence d'isomères optiques et nature des liaisons.* — Dans le cas des ions complexes du modèle de $[\text{Co}(\text{en})_3]^{+++}$, qui peuvent exister en principe sous deux formes, image l'une de l'autre dans un miroir (voir chapitre 4), on doit à Johnson (91) une relation entre la robustesse de l'ion et la possibilité d'obtenir les deux

(*) py = pyridine.

énantiomorphes. Cet auteur a essayé en vain de dédoubler les racémiques de $[\text{Fe} \alpha_3]\text{K}_3$ et $[\text{Mn} \alpha_3]\text{K}_3$ ($\alpha = \text{radical oxalique } \text{C}_2\text{O}_4$). Il donne à cet échec une raison théorique : dans les complexes indédoublables, la liaison métal-groupe coordonné serait ionique ; elle serait homopolaire chez ceux qu'on a pu obtenir sous forme active. L'étude des propriétés magnétiques confirme ces prévisions : $[\text{Co} \epsilon_3]^{+++}$, $[\text{Co} \alpha_3]^{---}$, $[\text{Rh} \epsilon_3]^{+++}$ sont diamagnétiques ; $[\text{Fe} \alpha_3]^{---}$ et $[\text{Mn} \alpha_3]^{---}$ ont le même nombre de magnétons que Fe^{+++} et Mn^{+++} .

L'étude de l'activité optique et du magnétisme donne de la nature des liaisons un critérium plus sensible que l'étude chimique des solutions, dans le cas des complexes étudiés. On verra plus loin (page 778), en effet, que Johnson n'a pu mettre nettement en évidence l'existence d'ions $(\text{C}_2\text{O}_4)^{--}$ dans les solutions de $[\text{Fe} \alpha_3]\text{K}_3$, pas plus que Charonnat (26) n'y avait réussi dans les solutions de $[\text{Ru} \alpha_3]\text{K}_3$ indédoublable. On est donc conduit à penser que, dans les cas étudiés, les valences électrostatiques maintiennent assez solidement les groupes coordonnés pour ne pas permettre une dissociation de l'ion complexe ; mais laissent cependant à ces groupes une certaine liberté de déplacements : nous verrons (page 777) que c'est ainsi que l'on peut expliquer la racémisation.

Les conclusions tirées de l'existence d'isomères optiques ou de l'étude du magnétisme ne paraissent pas cependant toujours d'accord. Ainsi, on a pu dédoubler le composé $\text{Cl}_2[\text{Ni}(\text{22'dipyridyle})_3]$ (137), dont le paramagnétisme (24) indique une structure ionique. De même, on a annoncé le dédoublement des ions $[\text{Cd} \epsilon_3]^{++}$ et $[\text{Zn} \epsilon_3]^{++}$ (139) qui ne semblent guère pouvoir former de complexes hexacoordinés par liaisons homopolaires ; il faut signaler, par contre, les essais infructueux de dédoublement de $[\text{Ni} \epsilon_3]^{++}$ (21).

§ 8. *Structure cristalline.* — On a vu que c'est principalement à l'état solide que les combinaisons moléculaires existent sous forme de composés définis. On ne doit donc pas espérer que l'étude des structures cristallines au moyen des rayons X donne une méthode particulièrement nette pour distinguer entre complexes parfaits et combinaisons moléculaires.

On trouve la même disposition en octaèdre des groupes coordonnés autour de l'atome central dans $\text{I}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$, $(\text{BrO}_3)_2[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]$ d'une part, et $\text{I}_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$, $[\text{PtCl}_6]\text{K}_2$ de l'autre. Mais la structure de l'ion complexe parfait est plus compacte. Examinons de près la structure des cristaux de $\text{I}_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ et de $\text{I}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$: dans le premier composé, la distance $\text{Co} - \text{N}$ est $1,9 \text{ \AA}$ ($\text{Co} - \text{I} = 4,7 \text{ \AA}$) ; dans le second, elle est de $2,5 \text{ \AA}$ environ (132, 169). Les constituants du complexe sont donc plus étroitement assemblés dans le complexe le plus robuste. On constate en même temps que le volume moléculaire de NH_3 est plus faible dans ce complexe. On peut penser que ces propriétés traduisent la pénétration mutuelle des orbitales électroniques qui accompagne la formation des complexes parfaits.

CHAPITRE II.

La forme de l'édifice complexe.

3. Admettons l'existence d'une disposition rigide des constituants d'un complexe parfait : le premier problème qui se pose est de saisir la figure qu'ils déterminent dans l'espace.

Le degré de symétrie de la molécule complexe se traduit, à notre avis, par la symétrie ou la dissymétrie de certaines propriétés, l'on observe sur des milieux contenant un très grand nombre de molécules. De ces observations, on ne peut tirer de conclusions immédiates sur la symétrie de l'assemblage des groupes coordonnés autour de l'atome central. Une telle déduction ne serait possible si l'on attribuait à ces groupes, comme à l'atome central, la forme de sphères isotropes. Or cette hypothèse ne semble possible que si chacun des groupes coordonnés se réduit à un point, car il n'y a pas actuellement, dans la stéréochimie des complexes (*), de faits bien établis qui nous obligent à considérer les atomes comme anisotropes. Mais dans tous les cas où des groupes polyatomiques sont fixés à un atome central, la symétrie de l'ensemble résulte non seulement de la disposition de ces radicaux, mais encore de leur symétrie propre, qu'il faut connaître si l'on veut déterminer leur mode de groupement. En ces termes, l'expérience ne peut confirmer ou condamner telle hypothèse particulière faite sur la représentation stéréochimique d'un atome central isolé, mais seulement l'ensemble des hypothèses sur la représentation de tous les éléments qui composent le complexe, car c'est de la symétrie de toutes ces représentations qu'il résulte la symétrie du complexe considéré dans sa totalité. Seulement dans la mesure où les schémas stéréochimiques du carbone, de l'azote, etc., sont tenus pour définitivement établis, on est fondé à tirer des conclusions concernant la stéréochimie de l'atome central.

Les remarques précédentes sont élémentaires dans la théorie des symétries. J'ai cru devoir les rappeler, parce qu'on rencontre des raisonnements incomplets sur la symétrie des molécules complexes en particulier.

Pour déterminer la forme de l'édifice complexe, Werner a émis les principes suivants, encore en usage aujourd'hui : dans le cas où les groupes coordonnés sont identiques, les valences qui se rattachent à l'atome central sont indiscernables. On répartira les groupes à la même distance de l'atome central, aux sommets d'un polyèdre ou d'un polygone dont l'atome métallique occupe le centre. On a parfois ajouté que l'espace devait être rempli de la plus homogène possible. Ce dernier principe favorise les structures polyédriques au détriment des structures planes : il ne paraît pas avoir une grande valeur. On peut remarquer que les

sait que l'existence de certains phénomènes physiques impose l'anisotropie atomique.

propositions précédentes donnent une forme précise aux conséquences d'un principe de tendance au maximum de symétrie dans la formation des complexes. Nous rencontrerons dans la suite (page 762) des exemples de cette « tendance » un peu vague, qui préciseront l'usage que l'on peut en faire.

Si les groupes coordonnés ne sont pas tous identiques, l'édifice complexe est vraisemblablement plus ou moins déformé, par suite de l'encombrement variable des groupes, et de la diversité des forces qu'ils exercent les uns sur les autres. On ne possède cependant guère de preuves expérimentales de cette déformation; en particulier, dans l'analyse cristalline au moyen des rayons X, on n'a généralement pas déterminé la structure complète. Tout au plus sait-on que le remplacement de NH_3 par H_2O , qui possède la même coordinence et un encombrement voisin, ne produit pas, dans $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$, de diminution de la symétrie, ni de grands changements de structure (74).

Dans le cas où tous les groupes coordonnés d'un complexe sont identiques, les assemblages les plus simples possibles, pour diverses valeurs du nombre de coordination n , sont les suivants :

$n=4$: carré, tétraèdre, pyramide à base carrée.

$n=6$: hexagone, octaèdre régulier, prisme droit à base triangulaire dont la hauteur est égale au côté du triangle.

$n=8$: cube.

Examinons les méthodes expérimentales que l'on possède pour distinguer les diverses formes du complexe.

§ 11. *Complexes hexacoordinés.* — Les méthodes chimiques reposent sur l'existence du nombre d'isomères que laissent prévoir les divers schémas. Ainsi les composés $[\text{Ma}_4\text{b}_2]$ (a et b désignent des groupes monocoordinés) doivent donner trois isomères de position (ortho, méta, para) dans le cas d'une forme hexagonale; trois encore pour une forme prismatique (fig. 4); deux seulement

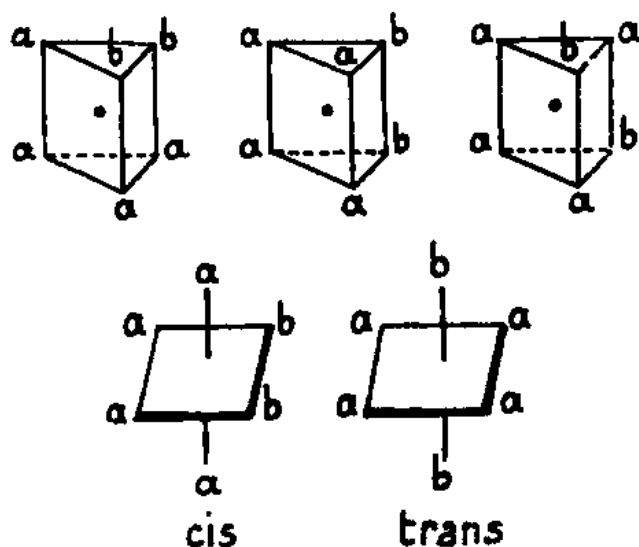


Fig. 4.

pour une configuration octaédrique (fig. 4), ce que confirme l'expérience. De même, on ne connaît que deux isomères du type

$[MA_3b_3]$, ce qui s'accorde avec le schéma octaédrique, non avec les autres représentations. L'isomérisie optique des ions complexes $[MA_3]$ ($A =$ groupe dicoordiné) est incompatible avec une structure plane ou prismatique, mais s'accorde avec une structure octaédrique. Les exemples de dédoublement des ions complexes de ce type sont aujourd'hui très nombreux. Parmi les plus récents, citons ceux de $[Znen_3]^{++}$ (139), de $[Ni(22' \text{ dipyridyle})_3]^{++}$ (137).

Dans les sels cristallisés, nous avons vu (page 736) que les ions $[MA_6]$ forment des octaèdres réguliers.

L'étude de l'effet Raman d'ions complexes parfaits $[MA_6]$ et $[MA_3]$ en solution donne des résultats compatibles avec la structure octaédrique (126).

Pour d'autres éléments que ceux des séries de transition, les structures n'ont pas été étudiées. Pauling a suggéré, en partant de considérations théoriques, que $[Mo(CN)_6]^{--}$ pourrait posséder une structure prismatique (141); mais ce complexe est actuellement connu. D'autre part, l'existence de deux isomères seulement pour l'oxychlorure de molybdène $MoOCl \cdot 4H_2O$ (type Ma_4bc) a fait proposer une structure octaédrique pour ce composé et quelques-uns de ses dérivés (183).

12. *Complexes octocoordinés.* — On n'a pas étudié les structures cristallines de complexes tels que $[Mo(CN)_8]K_4$ et $[W(CN)_8]K_4$, qui sont des complexes robustes (21 bis).

La coordinence 8 a été parfois attribuée aux métaux des séries de transition, pour expliquer la structure de complexes auxquels la théorie de l'octaèdre ne semble pas s'appliquer. Ainsi, Mathieu (128) attribue une configuration cubique à l'ion complexe $[NH_3)_5(C_2O_4)(H_2O)]^+$; il a, en effet, été conduit à admettre que l'eau occupe deux places de coordination, et que H_2O entre dans le complexe, afin d'expliquer que le composé existe sous deux formes actives (fig. 5).

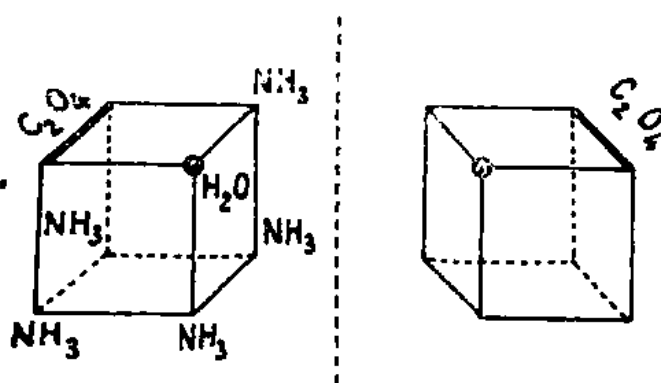


Fig. 5.

(57) n'a pu répéter ces expériences et attribue à l'ion la structure octaédrique indédoublable $[Co(NH_3)_5C_2O_4H]^{++}$.

Matthias (26) se fonde sur le fait que les composés $[Mox_3]K_3$ retiennent fortement de l'eau lorsqu'on les chauffe, pour dire que deux molécules d'eau sont coordonnées dans l'ion complexe. Le métal y aurait donc la coordinence 8. L'isomérisie optique est en admettant une structure cubique, ou plus vraisem-

blement, étant donné que tous les groupes coordonnés ne sont pas identiques, une structure rhomboédrique (*) (fig. 6). Cette vue

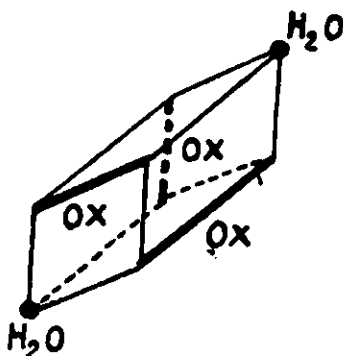
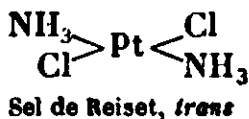
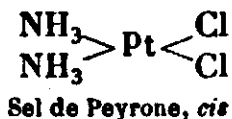


Fig. 6.

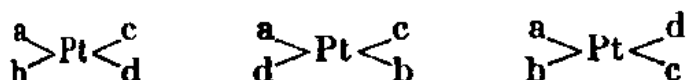
est appuyée par l'existence de 2 molécules d'eau de cristallisation dans les trioxalates potassiques de Ir, Rh (47), Co (95), Cr (92). Il faut toutefois remarquer qu'elle ne concerne que les composés solides; dans cet état, on pourrait peut-être attendre une vérification de l'hypothèse par une étude complète de la structure aux rayons X. Mais la structure précédente persiste-t-elle pour l'ion en solution? Les molécules d'eau y sont-elles coordonnées, ou demeurent-elles simplement au voisinage de l'ion complexe par attraction électrostatique? La coordinence 8, au moins dans la théorie de Pauling, est l'apanage d'ions qui possèdent quatre fonctions *d* libres; ce n'est le cas pour aucun des métaux: Co, Ru, Rh, Ir. L'addition aux couches électroniques de couples d'électrons provenant de molécules d'eau ne doit pas, d'autre part, modifier le moment de spin des complexes, au moins de ceux qui sont diamagnétiques à l'état de coordinence 6: les études magnétiques semblent donc devoir être peu utiles dans l'étude de ce problème. Peut-être l'étude de l'effet Raman permettrait-elle de distinguer entre le rhomboèdre et l'octaèdre.

§ 13. *Complexes tétracoordinés.* — L'histoire des complexes du platine électrobivalent et tétracoordiné, très étudiés dans ces dernières années, mérite d'être exposée avec quelques détails. L'étude de l'isomérisation de ces composés avait conduit Werner à supposer que les quatre groupes coordonnés sont disposés aux sommets d'un carré, et non à ceux d'un tétraèdre. Dans le premier cas, les complexes $[Pt a_2 b_2]$ doivent exister sous deux formes isomères *cis* et *trans*; on connaît, en effet, les deux combinaisons:



Une seule forme existerait si les valences de l'atome central étaient dirigées vers les sommets d'un tétraèdre régulier. Pour un composé du type $[Ptabcd]$, la structure carrée prévoit 3 isomères géométriques:

(*) La même remarque s'applique au composé de Matsuno.



lecture tétraédrique deux isomères optiques. Tschernyaev (175) nu les trois isomères géométriques de :



er considérât les ions $[\text{Ma}_4]$ plans comme des ions $[\text{Ma}_6]$ riques auxquels manqueraient deux groupes situés en *trans*. sage des complexes du Pt bivalent et tétracoordiné à ceux tétravalent et hexacoordiné se fait parfois facilement par addition. Par exemple (fig. 7), les sels de platotétrammine e chlore pour donner les sels de platidichlorotétrammine.

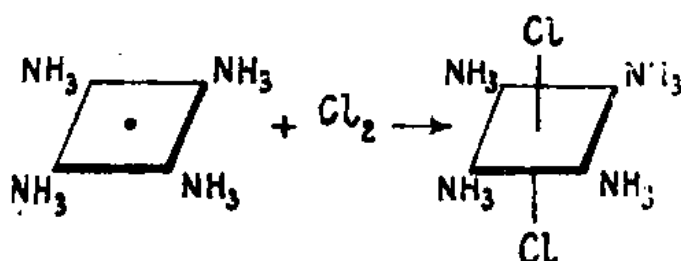


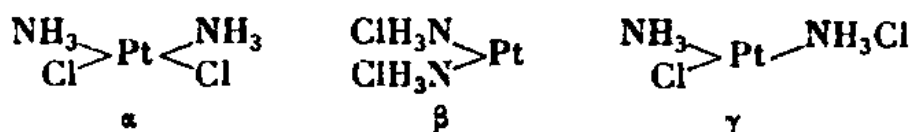
Fig. 7.

analyses de la structure cristalline de $[\text{PtCl}_4]\text{K}_2$ s'accordent e structure carrée de l'ion. En vérité, bien d'autres disposi- i atomes de chlore sont compatibles avec la symétrie du patial, mais Dickinson (50) les élimine toutes. taques contre la représentation de Werner sont venues s auteurs, qui les appuient par des arguments de nature

len et Nestle (155) ont trouvé, par des mesures de cryos- le tension de vapeur dans l'ammoniaque liquide, que le yrone possède un poids moléculaire normal, mais le sel un poids moléculaire plus de 2 fois trop fort. Les auteurs l'hypothèse d'une association moléculaire — que l'on uit plutôt à trouver chez des molécules *cis* — et concluent érie *cis-trans* supposée est en réalité une polymérie, le *trans* étant le dimère du *cis*. Ces expériences sont contre- celles de Drew, Pinkard, Wardlaw et Cox (52) qui trou- ébullioscopie dans l'eau, que les deux composés précé- t monomères. La même conclusion a été obtenue par des ryoscopiques qui portent sur les isomères de composés précédents : $[\text{Ptpy}_2\text{Cl}_2]$ dans le phénol (70); $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_2]$ tone (64). On peut se demander quel est le rôle du solvant s ces expériences, que rend souvent délicates la faible des composés.

et ses collaborateurs ont contesté la nature *cis-trans* ie de certains complexes du platine, en partant de deux guments chimiques.

D'une part, ils ont annoncé en 1932 la découverte d'un troisième isomère de $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, appelé γ , α et β étant les formes déjà connues (52). Les trois formes donnent des spectres de rayons X différents. On leur attribuait une isomérisie de structure :



Les auteurs avaient observé que la solubilité de l'isomère γ était intermédiaire entre celles de α et de β , et que γ se transformait en β par action de l'eau à l'ébullition. Rosenblatt et Schleede (157), puis Jensen (86) ont montré que γ est une forme de β souillée de α et de traces d'autres complexes : le spectre de rayons X de γ tend vers celui de β par cristallisations répétées. D'ailleurs, l'étude de diverses réactions de substitution analogues à la réaction de Grünberg (voir page 753) a conduit Drew et ses collaborateurs, d'abord à considérer les formes α et β de tétrammines telles que $\text{Cl}_2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{py}_2]$ comme des isomères de position et non de structure (53); ensuite, à revenir à peu près à la représentation de Werner pour les composés $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$: le composé α primitif devient *trans* et le β *cis* (143). En même temps, ces auteurs émettent l'idée, sur laquelle nous reviendrons (page 748), que les quatre coordinences du platine ne sont peut-être pas équivalentes.

Le second groupe des arguments de Drew contre la structure plane venait de l'étude des disulfines du type :



Il existe deux isomères α et β , de poids moléculaires normaux, qui peuvent se transformer l'un dans l'autre, fait rare chez les platoamines et qui paraissait aux auteurs (2) une objection contre les relations d'isomérisie *cis-trans*, bien que des phénomènes analogues se rencontrent chez les complexes hexacoordinés du cobalt. Les auteurs attribuaient *a priori* la structure *cis* à l'isomère α , selon l'opinion alors admise sans raisons expérimentales décisives. Un certain nombre de réactions d'addition étaient alors peu faciles à expliquer : ainsi, l'addition de 2 Br à l'isomère α -dichloro devait donner un complexe octaédrique (fig. 8, I) différent du produit

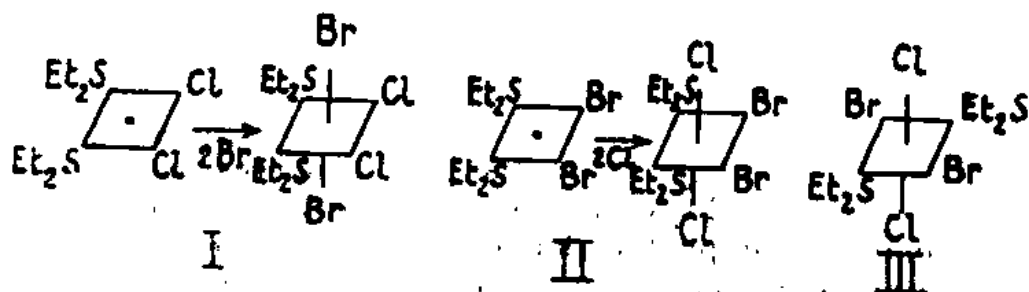


Fig. 8.

d'addition de 2 Cl à l'isomère α -dibromo (II) : or, on obtient le même composé par les deux réactions. Les mêmes additions, si

portent sur les isomères β supposés *trans*, devraient, au contraire, donner dans les deux cas le même dérivé (III) : on trouve en fait deux dérivés, d'ailleurs aisément transformables l'un dans l'autre. Ces observations, jointes à celles d'une différence d'action de l'oxyde d'argent sur les deux isomères, avaient conduit les auteurs anglais à en proposer la représentation suivante (fig. 9).

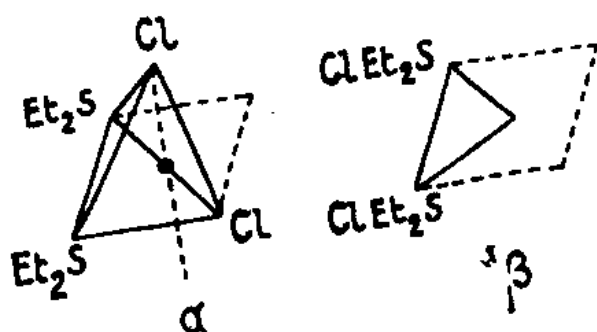
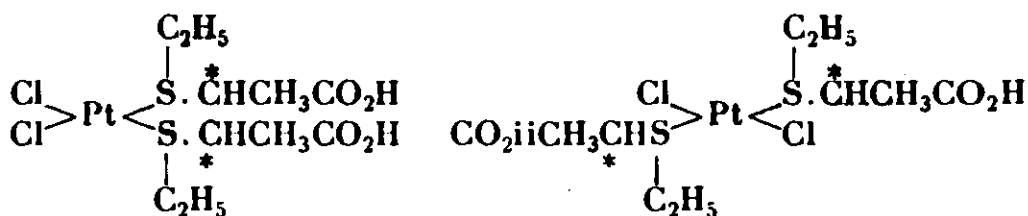


Fig. 9.

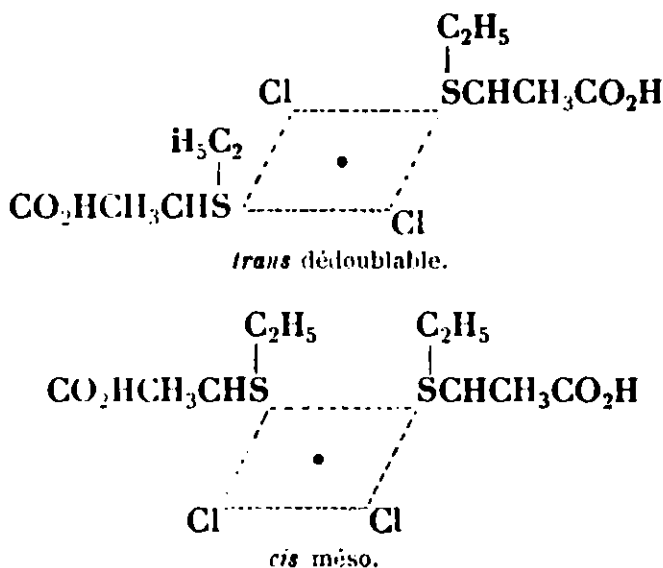
donnait une formule polaire au composé β , afin d'expliquer sa conductivité par une dissociation — d'ailleurs très partielle — en ions. L'addition d'halogènes complète l'octaèdre figuré en pointillés, et on satisfait facilement aux formules stéréochimiques qui expriment le résultat des réactions. Mais on aurait pu remarquer simplement que ces réactions d'addition s'expliquent dans la théorie de Werner, à condition d'admettre que l'isomère α possède une structure *trans*. Drew lui-même (1934) a montré que certaines substitutions analogues à la réaction de Grünberg (voir page 753) s'accordent pas avec une position *cis* des atomes Cl dans l'isomère α , pour lequel il a proposé une structure *trans* (54). Cette interprétation a été confirmée par les résultats des deux méthodes physiques : d'une part (1934), l'étude aux rayons X des composés $[\text{Et}_2\text{S}]_2\text{PtCl}_2$, qui conduit à une structure plane et *trans* pour l'isomère α (33); d'autre part (1935), les mesures de moments électriques de Jensen (83), sur lesquelles nous reviendrons (voir page 755). Le même auteur a pensé (85) que la structure polaire du composé β *cis* ne se justifie pas, et que sa conductivité ne serait pas due à une ionisation directe, mais à une aquation selon la formule : $[(\text{Et}_2\text{S})_2\text{PtCl}_2] + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow [(\text{Et}_2\text{S})_2\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2]^{++} + 2\text{Cl}^-$.

La question pouvait donc sembler résolue; mais en 1935, Lifshitz et Froentjes (106) ont apporté en faveur des vues primitives.

Drew un argument intéressant, bien que très indirect. Ils ont séparé les isomères α et β du composé $[\text{PtCl}_2(d\text{éthiol})_2]$, qui possèdent le pouvoir rotatoire, car *d éthiol* représente l'acide éthylthioctique $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})(\text{CH}_3)\text{CHCO}_2\text{H}$ actif. L'isomère α *trans* se transforme en β *cis* sous l'influence de la lumière solaire; ces deux formes possèdent des pouvoirs rotatoires de signes contraires et des dispersions rotatoires très inégales, ce qui paraît aux auteurs difficile à concilier avec l'isomérisation *cis-trans*, car, disent-ils, les deux atomes de carbone asymétrique se trouvent à la même distance de l'atome central dans les deux composés :



Remarquons que ce raisonnement suppose que deux valences contiguës du platine sont indiscernables, ce qui ne paraît plus évident aujourd'hui, comme on le verra plus loin. Mais Jensen (1936) a mis les faits précédents en accord avec les formules de Werner par des considérations ingénieuses (85). Il remarque d'abord que, non seulement deux atomes de carbone, mais aussi les atomes de soufre, sont asymétriques dans les composés en question : comme ces atomes sont au nombre de deux, on doit s'attendre à rencontrer pour chaque isomère un racémique et une forme méso (ces expressions s'entendent par rapport au soufre). L'auteur tient compte ensuite de ce que ses propres expériences sur les moments polaires indiquent que, chez de nombreux composés, *cis* comme *trans*, les groupes *Met* ou *Et* fixés au soufre sont dirigés d'un même côté du plan de l'ion (voir page 755). Cette seconde remarque laisse subsister, parmi tous les composés prévus, seulement la forme *cis* méso (indédoubleable) et la forme *trans* racémique (dédoubleable) :



Par transformation photochimique, la forme *cis* ne donnerait pas le *trans* racémique, mais le *trans* actif (par rapport au soufre), en supposant une synthèse asymétrique dirigée par la dissymétrie des atomes de carbone. Mais s'il apparaît une nouvelle dissymétrie, on ne doit plus s'étonner que l'activité optique soit très différente chez les deux composés.

3° Un autre ensemble d'arguments contre la structure plane des complexes du platine bivalent repose sur l'existence de certains isomères optiques. Reihlen et ses collaborateurs ont été les premiers (1931) à annoncer le dédoublement de dérivés tétracoordinés du platine, en posant d'abord le problème de leur structure sous

la forme du dilemme suivant : soit une molécule qui peut occuper deux places de coordination contiguës et qui ne possède pas une formule symétrique, par exemple l'isobutylènediamine $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{NH}_2$ (*ibne*). Supposons deux de ces molécules coordonnées autour d'un atome de platine (fig. 10) : si la configuration est carrée, on trouvera deux isomères de position indédoublables, l'un (I) possédant deux plans de symétrie, l'autre (II) un centre; si la configuration est celle d'un tétraèdre régulier, on ne prévoit qu'une forme spiranique (III), mais dédoublable.

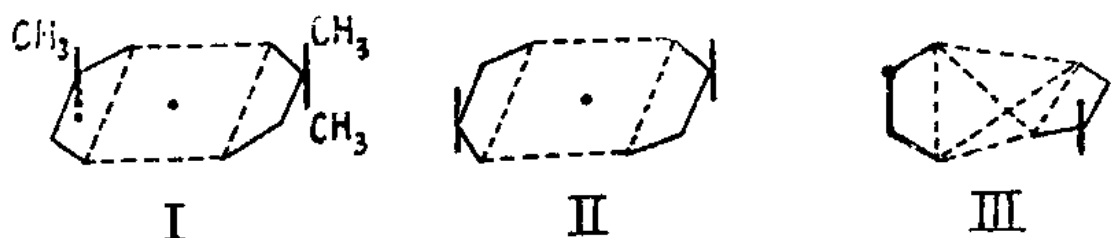


Fig. 10.

Reihlen et Hühn (152) trouvent que le sel $\text{Cl}_2[\text{Pt}(\text{ibne})_2]$ donne par double décomposition avec le d.b.c.s. NH_4 un sel actif. De la rotation mesurée, on retranche la part que l'on estime due à la rotation de l'ion d.b.c.s. : on trouve un résidu de rotation que l'on attribue au dédoublement de l'ion métallique complexe, qui aurait donc la structure (III). L'examen des méthodes et des résultats n'entraîne pas la conviction : les expériences sont difficiles à reproduire; de plus, il a été impossible de transformer le d.b.c.s. du complexe en sel minéral sans le racémiser; enfin, on calcule le pouvoir rotatoire de l'ion d.b.c.s. en supposant qu'il garde dans le sel complexe la valeur qu'il possède dans le sel d'ammonium; ce ne peut être qu'une approximation, qui serait sans inconvénient si le résidu de rotation attribué à l'ion complexe était considérable; mais il est très faible. Des essais récents (56) pour reproduire ce dédoublement ont échoué.

Des expériences dont le principe est le même (153) ont porté sur le sel $\text{Cl}_2[\text{Pt}(\text{amquin})_2]$ (amquin = 2-aminométhyl-3-méthyl-4-thylquinoléine. La preuve du dédoublement n'est pas plus complète que pour les sels d'*ibne*; les résultats sont toutefois plus nets, car les rotations calculées pour l'ion complexe sont plus importantes. Mais les auteurs font remarquer eux-mêmes que si l'on admet la disposition plane des valences de l'atome central, et par suite l'existence de deux isomères de position, l'un d'eux [l'analogue de (I) fig. 10] pourrait exister ici sous deux formes superposables, à cause de la torsion de l'édifice produite par l'empêchement stérique dû à l'encombrement des cycles de l'amquin (voir figure 1 de la référence 153) (*). Bien que Reihlen considère *priori* comme peu probable que cette forme dédoublable soit celle de l'ion $[\text{Pt}(\text{amquin})_2]^{++}$, son existence éventuelle jette un doute sur la démonstration d'une structure tétraédrique. On pour-

(*) On sait que les phénomènes d'empêchement stérique jouent un rôle analogue dans l'activité optique des dérivés du diphenyle. Voir (48.)

rait répéter les critiques précédentes au sujet des expériences analogues de Rosenheim et Gerb (159).

Mais d'autres faits expérimentaux allaient montrer que le dilemme de structure posé par Reihlen était trop simple, en prouvant que l'existence d'isomères de position n'exclut pas celle d'isomères optiques. En 1934, Drew et Head (51) obtiennent deux isomères géométriques du composé $\text{Cl}_2[\text{Pt}(\text{ibne})_2]$ étudié par Reihlen ; on découvre aussi deux isomères de position pour plusieurs composés de formule $[\text{PtA}_2]$, dans lesquels les molécules A coordonnées ne possèdent pas une symétrie supérieure à celle de l'*ibne* (66, 444).

Ces faits, qui paraissent bien établis, font rejeter l'hypothèse du tétraèdre *régulier*. Reihlen (154) a trouvé de façon analogue, qu'il existe deux isomères de position pour le composé $\text{Cl}_2[\text{Pt}(\text{phényl-éthylène diamine}) (\text{amquin})]$; mais il va plus loin en montrant que l'un des isomères existe sous une forme active (on n'obtient jamais, à l'état actif, que le d.b.c.s., mais les résultats sont nets). D'autre part, le sel $\text{Cl}_2[\text{Pt}(\text{phényléthylènediamine}) (2.2' \text{ dipyridyle})]$ a pu être dédoublé (partiellement) par cristallisations fractionnées (156). Ces deux derniers exemples montrent que la structure de l'ion complexe ne peut être ni carrée, ni tétraédrique régulière, car la molécule de 2.2'-dipyridyle admet deux plans de symétrie.

En présence de tous ces faits, on a cherché quelles dispositions des coordinences du platine pourraient s'accorder avec l'existence simultanée d'isomères géométriques et d'isomères optiques. Rappelons que le résultat de cette recherche dépend de la symétrie propre des groupes coordonnés.

On a d'abord proposé les trois représentations suivantes (fig. 11).

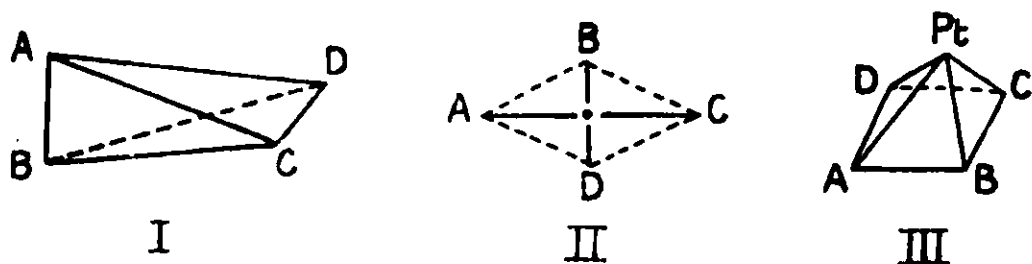


Fig. 11.

La forme I est un tétraèdre étiré, dont seules les arêtes AB et CD restent orthogonales. La forme II est un losange. La forme III, une pyramide à base carrée. La forme I laisse prévoir, pour les spiranes $[\text{PtA}_2]$, deux isomères de position, selon que les molécules coordonnées occupent les sommets AB et CD , ou AC et BD ; de plus, le second de ces isomères donne deux antipodes optiques. Ces prévisions sont valables même si les groupes coordonnés admettent deux plans de symétrie et un axe binaire (symétrie C_{2v}). Dans l'hypothèse de la forme II, l'existence d'isomères géométriques pour $[\text{PtA}_2]$ est concevable si la molécule A ne possède plus d'axe binaire, et l'isométrie optique ne peut se produire que si A est dépourvue d'éléments de symétrie. Les cas d'isométrie compatibles avec une structure en losange ou en carré se confondent donc pour

les complexes $[\text{PtA}_2]$; mais ils diffèrent pour d'autres formules du complexe (154, 156). La forme III permet les mêmes cas d'isométrie géométrique que la forme II pour les composés $[\text{PtA}_2]$; mais comme le plan de base de la pyramide n'est plus un plan de symétrie, l'isométrie optique peut exister si A ne possède plus d'axe binaire, mais possède encore un plan de symétrie.

Cherchons les raisons expérimentales que l'on possède pour choisir entre ces diverses structures, en supposant, comme on le fait d'ordinaire, que dans les chaînes coordonnées A , les atomes de carbone sont coplanaires. Dans tous les cas d'isométrie géométrique observés (voir page 746), la structure des A est compatible avec l'un des trois schémas de la figure 11. Il n'en est pas de même pour l'isométrie optique. Si le dédoublement de $[\text{Pt}(\text{ibne})_2]^{++}$ était avéré, la forme II serait exclue; mais on a vu que ce dédoublement est douteux. Les autres dédoublements obtenus par Reihlen, et rapportés plus haut, ne permettent pas le choix entre les trois représentations de la figure 11, non plus, en principe, que le beau travail de Mills et Quibell (136), qui ont séparé les antipodes optiques du chlorure de plato-*isobutylènediamine-mésostilbène*-diamine. Les rotations sont importantes et stables. Le schéma I de la figure 12, qui suppose une disposition plane (en carré ou en

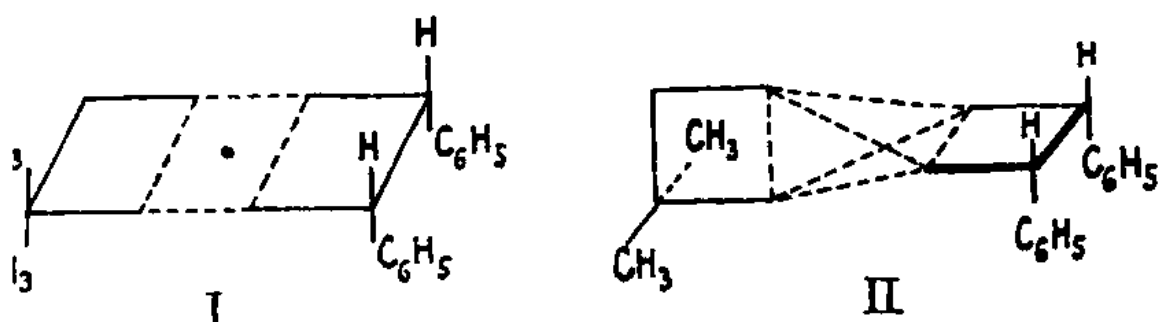


Fig. 12.

sage) des valences du platine, n'admet ni plan, ni centre de symétrie. Le schéma II, dans lequel les molécules sont respectivement fixées aux sommets AB et CD du tétraèdre déformé de la figure 11, admet au contraire un plan de symétrie confondu avec le plan du cycle de l'*ibne*. La structure tétraédrique n'admettrait pas de plan de symétrie si l'on supposait les molécules coordonnées fixées aux sommets AC et BD respectivement; mais les auteurs considèrent que la symétrie propre de ces molécules est assez élevée pour ne pas justifier une fixation dissymétrique, et montrent de plus que cette fixation créerait dans les cycles des tensions dont est dépourvu le modèle plan, qu'ils considèrent donc comme hautement probable. La structure pyramidale permettrait toutefois la même isométrie. Ainsi, en toute rigueur, aucune des expériences de dédoublement n'est cruciale.

Mais on possède d'autres méthodes expérimentales pour juger la valeur des représentations précédentes.

C'est une disposition plane des coordinences du platine qui s'accorde au mieux avec la disposition des trois cycles du tripyridyle dans le composé $\text{Cl}[\text{PtCl}(2,2',2''\text{-tripyridyle})]$ (138).

La théorie de Pauling ne considère pas l'hypothèse d'une structure pyramidale. Elle prévoit que les données magnétiques permettent de distinguer la structure plane de la structure tétraédrique, pour le platine bivalent (voir tableau II). Or, les mesures faites jusqu'à présent (29) ont toujours montré que les complexes tétracoordinés sont diamagnétiques, ce qui est en faveur d'une structure plane.

Le spectre Raman d'un complexe $[Ma_4]$ devrait contenir 7 raies de complexe dans le cas d'une structure pyramidale, 4 dans le cas d'une structure tétraédrique, 3 dans le cas d'une structure plane (voir appendice 4). Le spectre de $[Pt(NO_2)_4]Na_2$ montre trois raies fortes dues au complexe.

Les structures cristallines étudiées ne s'accordent pas avec une disposition pyramidale des valences. La symétrie des diagrammes X de $[PtCl_4]K_2$ (50), et de $Cl_2[Pt(NH_3)_4]$ (32, 50 bis) est compatible avec les classes D_{4h} ou D_{4d} , c'est-à-dire avec une représentation plane ou en tétraèdre aplati; mais tous les auteurs s'accordent à trouver peu vraisemblable la représentation tétraédrique (voir aussi 173 bis).

Au total, une disposition plane des coordinences du platine est de beaucoup la plus probable. Mais la représentation qu'on en donne dans ce qui précède, diffère en général de celle de Werner, parce qu'elle est ligurée par un losange, non par un carré. Cela signifie que seules les liaisons situées en *trans* seraient équivalentes. Cette idée a été émise pour interpréter certains faits chimiques (voir page 742). Elle donne une base théorique aux phénomènes groupés par Werner sous le nom d'« élimination *trans* » : le remplacement de molécules d'amines coordonnées dans un complexe porte souvent à la fois sur deux molécules, et celles-ci sont situées en *trans*. Cependant, la question n'est pas tranchée : l'hypothèse de l'équivalence des quatre coordinences du platine explique simplement certaines réactions, et il ne semble pas qu'on s'entende pour l'abandonner (151).

Ainsi le schéma en losange n'est pas très solidement établi, bien que la structure plane le soit. Mais, dans tout ce qui précède, on a rejeté la représentation carrée de Werner, uniquement parce qu'on a supposé plans les cycles formés par l'atome de platine et les atomes de carbone des chaînes coordonnées. Rosenblatt et Schleede (157 bis) ont montré que, si l'on renonce à cette hypothèse, l'existence d'isomères géométriques et optiques est compatible avec la représentation de Werner, dans les cas observés. Cette idée, rejetée par Reihlen (151) sans motifs bien convaincants, a été reprise et précisée par Theilacker (173 bis), qui construit des modèles d'ions complexes en tenant compte des rayons atomiques correspondant aux liaisons de coordinence. Les raisons d'encombrement donnent alors les deux formes suivantes pour le complexe $[Pt en_2]^{++}$ (fig. 13). La forme I possède un plan et un centre de symétrie; la forme II est dissymétrique. Cette conception est donc capable, non seulement d'expliquer les cas d'isoméries connus des composés $[PtA_2]$, mais encore de prévoir que des complexes de ce type, dans lesquels les groupes A possèdent la symétrie C_{2v} , comme en, peuvent com-

prendre deux isomères géométriques, dont l'un est dédoublable. On ne connaît pas d'exemple d'isomérisie chez des composés aussi

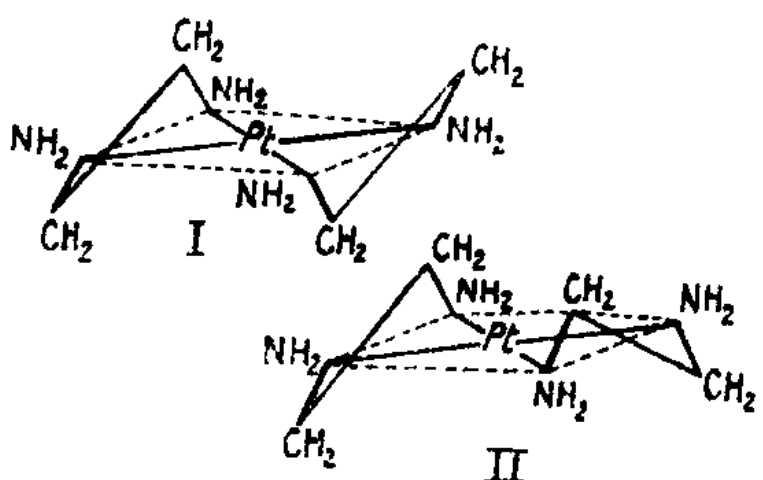


Fig. 13.

imples; mais sans doute ne l'a-t-on jamais encore recherchée avec soin. L'analyse de la structure cristalline indique la présence d'un centre de symétrie dans $[Pt en_2]^{++}$ (32), et aussi dans $[Pt(C_2O_2S_2)_2]^{--}$ (35), ce qui indiquerait que l'on a affaire, dans tous ces cas, à la forme I de la figure 13; cependant voir (173 bis).

Les constructions de la figure 13 sont valables seulement pour des cycles à 5 atomes; pour les cycles à 6 atomes formés avec des groupes *A* symétriques, et que l'on rencontrerait par exemple dans le composé $[Pt(\text{triméthylènediamine})_2]^{++}$, Theilacker ne trouve que des formes indédoublables. L'étude cristallographique de $[Pt(\text{saliylaldoxime})_2]$ (34) indique une structure plane *trans*.

Tel est l'état présent de la question des complexes du platine divalent. Que reste-t-il des travaux accomplis depuis dix ans sur ce sujet? Beaucoup d'entre eux ne présentent pas une certitude expérimentale suffisante, et plusieurs faits ont été reconnus inexacts. Sans l'interprétation même, on semble être retourné aux idées primitives de Werner: l'hypothèse d'une disposition en carré des valences, jointe aux considérations de Theilacker, peut rendre compte de tous les cas d'isomérisie observés jusqu'à présent. Mais, en vérité, ces recherches n'ont pas été vaines: elles ont suscité des séparations et des mesures nouvelles; elles ont remis en lumière la nécessité, parfois méconnue, de tenir compte, pour discuter de la configuration d'un complexe, de la symétrie de tous ses constituants.

La stéréochimie des complexes du palladium a subi les mêmes vicissitudes que celle du platine; on y aboutit aux mêmes conclusions. Les mémoires cités au sujet de ce dernier métal concernent souvent l'étude de composés du palladium. Signalons, entre autres: un mémoire de Janes (82), qui a constaté le diamagnétisme de nombreux complexes de types divers; les études cristallographiques de Cox et de ses collaborateurs (34, 35), qui donnent une structure plane à divers complexes du type $[PdA_2]$; celles de Brashear et de Rassenfoss (16 bis), qui attribuent une structure plane

à $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{--}$ dans les sels de Ca, Ba, Sr; celles de Theilacker (173 bis) sur la structure plane de $[\text{PdCl}_4]\text{K}_2$.

Les prévisions de Pauling ont suscité des recherches sur la structure des complexes du *nickel* tétracoordiné. Il semble que l'on puisse distinguer deux groupes de ces complexes. Les uns, de couleur bleue ou verte, sont paramagnétiques, ce qui s'accorde, d'après Pauling, avec une structure tétraédrique ou avec des liaisons ioniques : tels sont $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{++}$, $[\text{Ni en}_2]^{++}$. Les autres, de couleur rouge ou brune, sont diamagnétiques et ont les caractères de complexes parfaits : ainsi $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{--}$, $[\text{Ni}(\text{gl})_2]$ (où *gl* représente une glyoxime (97). Pauling leur attribue une structure plane. Sur les composés du premier groupe, on ne possède guère de données qui fixent la structure. Les complexes du second groupe ont été plus étudiés. L'analyse cristalline de $[\text{Ni}(\text{CN})_4]\text{Ba} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (16) de $[\text{Ni}(\text{gl})_2]$ (36), et d'autres complexes (34, 35) montre une répartition plane des valences du nickel. Sugden (173, 25) a préparé deux isomères de plusieurs composés $[\text{Ni}(\text{gl})_2]$, qu'il considère comme les formes *cis* et *trans* de la structure plane. Enfin Jensen (87) a trouvé un moment électrique presque nul pour divers composés $[\text{NiX}_2(\text{R}_3\text{P})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7 \dots$) ce qui s'accorde avec une structure plane *trans*.

Les complexes du *cobalt* tétracoordiné ont été peu étudiés. Il est d'ailleurs douteux qu'à l'état bivalent, le cobalt forme des complexes parfaits : la théorie de Pauling en rend compte (141). Le composé d'addition $\text{Cl}_2\text{Co} \cdot 2\text{NH}_3$ a été obtenu à l'état solide par Biltz sous deux formes qu'il considère comme les isomères *cis* et *trans* d'une structure plane (10). L'analyse cristalline de l'un des isomères du composé analogue $\text{Cl}_2\text{Co} \cdot 2\text{Py}$ (38) montre une structure plane *trans*; dans le composé CoCl_2Cs cristallisé, on a trouvé pour le groupe CoCl_2 une structure tétraédrique (147). Enfin, les composés $[\text{CoX}_2(\text{R}_3\text{P})_2]$, analogues aux composés de nickel étudiés plus haut, possèdent un moment électrique, d'où Jensen (88) conclut que leur structure doit être plane *cis* ou tétraédrique.

Les arguments fournis de part et d'autre ne permettent guère actuellement de décider si les complexes du *cuivre* bivalent tétracoordiné possèdent une structure plane ou tétraédrique. Comme dans le cas du nickel, certains de ces complexes sont formés par des liaisons ioniques. Schlesinger (162) a préparé des complexes internes analogues à $[\text{Cu glycine}_2]$, au moyen de diacides diamminés de formule $\text{CO}_2\text{H}-\text{CRR}'-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-\text{CRR}'-\text{CO}_2\text{H}$. Pour $n=6$ ou 7, on obtient deux isomères, que l'auteur suppose être les formes *cis* et *trans* de la structure plane : mais Reihlen (150) fait remarquer que ces formules planes sont impossibles si l'on suppose que les quatre valences de l'azote forment un tétraèdre, et rejette l'interprétation d'isomérisation de Schlesinger.

La structure tétraédrique des complexes cuivriques est appuyée par le dédoublement du spirane de l'acide benzoylpyruvique $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)_2]$, effectué par Mills et Gotts (195) ; le sel de strychnine présente une mutarotation qu'on attribue à la racémisation du spirane. Il est vrai que l'isomérisation optique des composés de ce genre pourrait s'accorder avec une disposition plane des valences du

métal, en admettant que les cycles ne sont pas plans, comme on l'a suggéré pour le platine (voir page 748). Lifschitz a trouvé (104) que le complexe interne formé par le cuivre avec l'oxyméthylène-camphre dextrogyre $[\text{Cu}(d\text{-oca})_2]$, possède l'effet Cotton (voir appendice 7) dans le rouge, ce qu'il attribue à un dédoublement du spirane par synthèse asymétrique partielle (voir page 764) : il s'ensuit que le composé aurait une structure tétraédrique. La même interprétation serait valable pour $[\text{Cu}(l\text{-propylène-diamine})_2]^{++}$ (105).

Sugden (172) a recueilli les données qui existent sur le magnétisme des composés cuivriques. Sels simples, complexes aminés ou complexes organiques ont tous un moment voisin de 1,73 magnétons de Bohr, ce qui s'accorde avec les prévisions théoriques (voir tableau H, page 792), si l'on suppose des liaisons ioniques on une structure tétraédrique, mais non plane. Par contre, l'étude de la symétrie des cristaux et des dimensions de la maille ont conduit Cox et ses collaborateurs à attribuer une structure plane à $[\text{Cu}(\text{salicylaldoxime})_2]$ (35 bis), $\text{Cl}_2[\text{CuPy}_2]$ (36), et $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2]$ (37). Dans le composé de pyridine, la maille est si aplatie qu'il faut supposer coplanaires les deux cycles de pyridine, que, pour des raisons d'encombrement, les auteurs placent en *trans*. Mais on ne connaît pas l'isomère *cis*, dont la préparation donnerait un appui à l'hypothèse de la structure plane ; et d'autre part, le composé est paramagnétique, ce qui ne s'accorde guère avec cette structure, si l'on admet la théorie de Pauling.

CHAPITRE III.

Isomérisation de position.

§ 14. L'isomérisation de position, ou isomérisation géométrique, est due à une différence dans la disposition des groupes coordonnés autour de l'atome central, telle que l'édifice complexe ne possède pas les mêmes éléments de symétrie chez les divers isomères. Leurs propriétés physiques et chimiques sont différentes. Le nombre d'isomères géométriques d'une espèce chimique donnée dépend de la forme de l'édifice complexe, du nombre et de la nature des groupes coordonnés ; on peut donc imaginer un nombre considérable de ces isomères, rien qu'en utilisant des complexes dont la composition est actuellement connue. Nous nous bornerons à étudier les principaux cas établis par l'expérience.

Complexes hexacoordinés. — Par suite du principe de symétrie maxima (voir page 738) il n'existe pas d'isomères géométriques pour $[\text{Ma}_6]$ et $[\text{Ma}_5\text{b}]$. Pour $[\text{Ma}_4\text{b}_2]$ et $[\text{Ma}_4\text{bc}]$, cas très souvent étudiés, deux formes sont possibles (fig. 14, I et II). L'échange de *b* et *c* ne produit pas d'isomérisation nouvelle. Pour $[\text{Ma}_3\text{b}_3]$, deux formes encore (fig. 14, III).

Introduisons maintenant dans la molécule des groupes bivalents *A*, *B*. Pour $[\text{MAa}_3]$, on ne connaît jusqu'à présent de façon sûre qu'une forme : il ne semble pas qu'un groupe *A* puisse se fixer indifféremment en 1-2 ou en 1-6, ce qui se conçoit pour des raisons

de longueur de la chaîne. Nous reviendrons plus loin sur ce point. Pour $[MA_2a_2b_2]$, deux formes (*fig. 14, IV*). Pour $[MA_2a_2]$ et $[MA_2ab]$, dont on connaît de nombreux exemples, il existe deux formes (*fig. 14, V*).

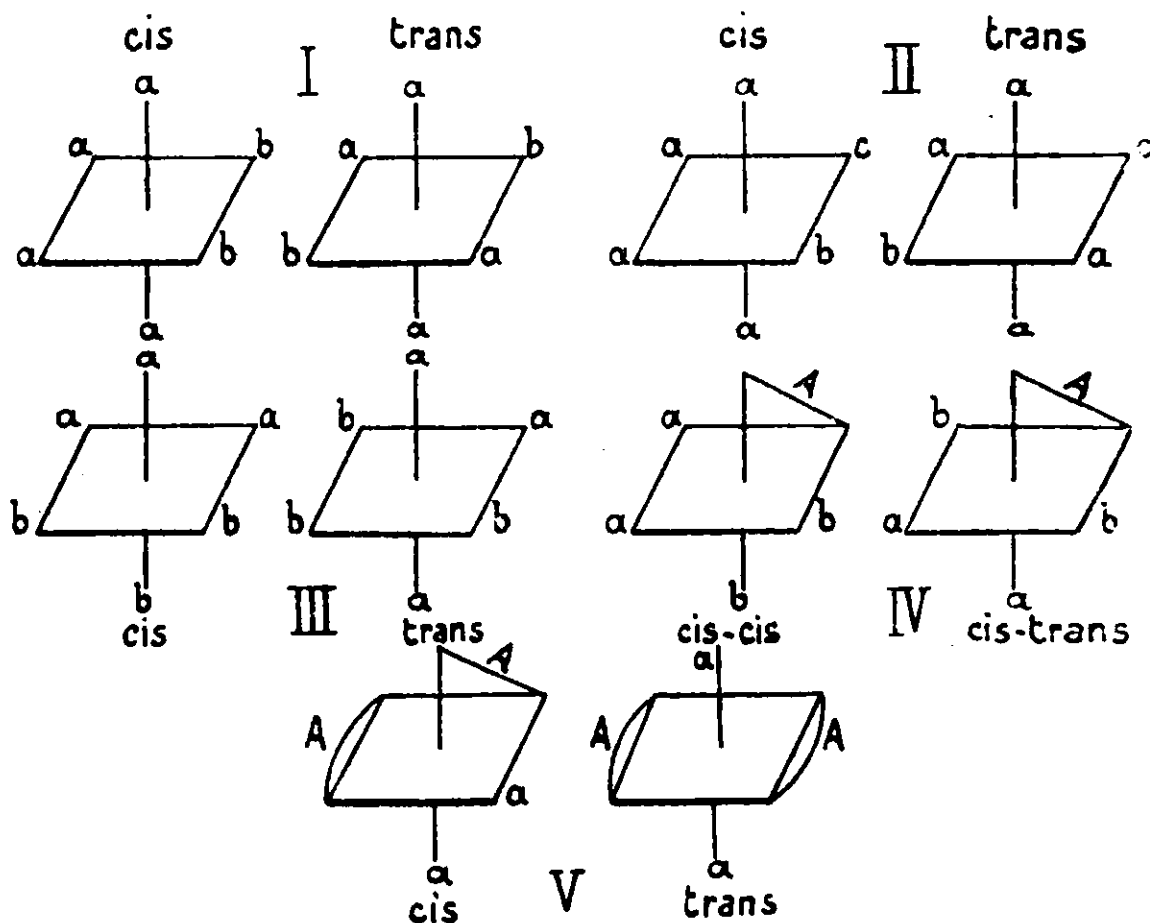


Fig. 14.

Les prévisions qui précèdent se rapportent aux cas où les groupes a, b... sont isotropes, et où les groupes A, B... ont la symétrie de révolution. S'il n'en est pas ainsi, il faut discuter le nombre des isomères dans chaque cas particulier. Nous ne donnerons que l'exemple de l'ion $[Co en d pn(NO_2)_2]^+$ (*d pn* = propylèdiamine dextrogyre $H_2N-CH_2-CH(CH_3)-NH_2$ (194)). On voit que, selon la position du groupe CH_3 ($\uparrow$) il existe, pour une molécule d'amine de signe optique donné, deux formes α et β de l'isomère *cis*, et une seule de l'isomère *trans* (*fig. 15*).

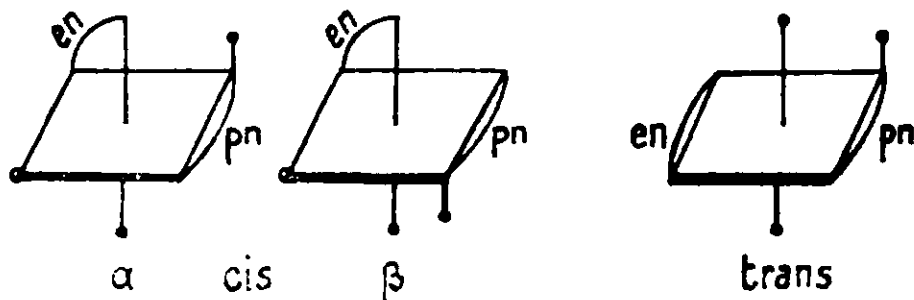


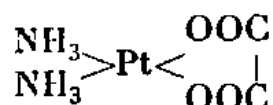
Fig. 15.

Complexes tétracoordinés. — Nous avons discuté dans le chapitre précédent l'isométrie géométrique de ces complexes, au sujet de ceux que forme le platine.

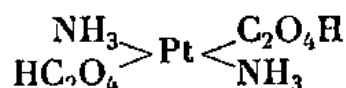
§ 15. Etudions maintenant les méthodes que l'on possède pour distinguer les isomères géométriques.

Méthodes chimiques. — Il en existe deux, découvertes par Werner :

1° Un groupe dicoordiné A ne peut occuper, d'après Werner, que deux places de coordination contiguës. Ce principe admis, le remplacement de A dans $[MA_2a_4]$ par deux groupes b donnera le composé $[Ma_4b_2]$ *cis*, au moins immédiatement, car il peut se produire des transpositions de groupes coordinés. Le même principe a été admis par Grünberg (65) et par Pinkard (143) pour distinguer les isomères géométriques du platine tétracoordiné. Grünberg fait agir un radical dicoordiné, par exemple un radical oxalique, sur les sels de Peyrone et de Reiset. Le sel de Peyrone peut fixer un seul de ces radicaux, tandis que le sel de Reiset n'en peut fixer que deux au moins. Grünberg formule donc le dérivé du sel de Peyrone (*cis*) :



et celui du sel de Reiset (*trans*) :



Il est toutefois manifeste que la valeur du principe admis dépend de la distance mutuelle des atomes du groupe A qui forment la liaison avec l'atome central. On a des preuves qu'il s'applique lorsque A représente CO_3 , C_2O_4 , $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, $[Ma_4(\text{OH})_2]<$; on a par contre, admis (114) que le triaminopropane $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ peut se fixer aux extrémités d'une diagonale d'un octaèdre par ses NH_2 terminaux, et l'on a vu une hypothèse analogue dans la stéréochimie du cuivre (voir page 750). De même, Mann (113) a admis que la disulfamide peut occuper quatre places de coordination, dans le complexe :



dédoublable en inverses optiques. En réalité, la discussion complète du mode de fixation d'un groupe dicoordiné demande l'examen de la forme de la chaîne et des tensions subies par fermeture du cycle sur l'atome central. On a déjà remarqué depuis longtemps que dans la chimie du cobalt comme dans celle du carbone, l'existence de cycles comprenant plus de six chaînons paraissait impossible. Les problèmes de cette nature ont pu être abordés, pour les enchaînements d'atomes de carbone, par la diffraction des rayons X ou des électrons.

2° Pour certaines configurations de l'édifice complexe, il arrive que l'une des formes isomères géométriques puisse présenter

l'isomérisie optique, à l'exclusion de l'autre. Cette circonstance, qui prouve l'absence de centre et de plans de symétrie dans les complexes, permet souvent de fixer la position des groupes coordonnés et de déterminer la structure de l'isomère dédoublable. C'est ainsi que l'on voit sur la figure 14, V, que seul l'isomère *cis*, qui ne possède qu'un axe de symétrie binaire, n'est pas superposable à son image spéculaire. On connaît, en effet, de nombreux exemples de dédoublements dans cette classe de complexes. Cette preuve de la configuration est très forte.

Méthodes physiques. — 1° L'étude des cristaux au moyen des rayons X fournit en principe, quand elle peut être assez complète, une méthode pour distinguer les isomères géométriques. Les données de ce genre ne sont pas encore nombreuses. Parfois, on a invoqué des arguments de valeur tirés d'une étude partielle : c'est ainsi que la comparaison des dimensions de la maille aux dimensions des cycles carbonés conduit Cox (36) à penser que le composé $\text{Cl}_2[\text{CuPy}_2]$ a une forme plane *trans*.

La longueur d'onde du seuil d'absorption des rayons X n'est pas la même pour les isomères dichlorés *cis* et *trans*, mais ne montre pas de différences dans d'autres cas (168). La méthode semble peu efficace et ne permet pas actuellement de fixer les formules des isomères.

2° On peut penser que l'étude des moments électriques permanents des complexes doit permettre de distinguer les isomères géométriques, au moins dans un grand nombre de cas, et en particulier dans celui des formes *cis* et *trans* des complexes de structure plane $[\text{Ma}_2\text{b}_2]$ ou octaédrique $[\text{Ma}_4\text{b}_2]$. Supposons, en effet, que les groupes *a* et *b* aient des propriétés polaires, et que leurs moments électriques soient orientés suivant les diagonales du parallélogramme ou de l'octaèdre : par raison de symétrie, les formes *trans* doivent avoir un moment résultant nul, mais non les formes *cis* (*). On lit dans certains traités que les composés *cis* ont un moment électrique supérieur à celui des composés *trans*; mais cette proposition ne semble établie que par analogie avec ce qu'on sait pour les composés organiques, car à notre connaissance, les seules mesures faites sur des complexes métalliques sont récentes (1935). La raison de cette lacune est dans le fait que la plupart des complexes minéraux de formule simple, étant des électrolytes, ne sont solubles que dans l'eau ou dans quelques solvants polaires, où les mesures sont difficiles. Jensen (83) a mesuré, en solution benzénique, le moment électrique de complexes non électrolytes de formule générale $[\text{MX}_2(\text{R}_2\text{S})_2]$ ou $[\text{MX}_2(\text{R}_3\text{P})_2]$, dans lesquels $\text{M} = \text{Pt}, \text{Ni}, \text{Co}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \dots$. Les composés de platine existent tous sous deux formes isomères α et β . Dans la série α , les moments ont des valeurs voisines de $2,4 \cdot 10^{-18}$; dans la série β , de $9 \cdot 10^{-18}$. Aucune des deux formes ne

(*) De façon plus générale, l'existence d'un moment électrique de dipôle dans une molécule, comme l'existence de la pyroélectricité chez les cristaux, n'est compatible qu'avec un groupe de symétrie dépourvu d'axe homopolaire, ou de centre d'inversion.

possède donc le moment nul que prévoit pour l'isomère *trans* le raisonnement élémentaire fait plus haut. Il faut, ici encore, tenir compte de la représentation stérique des groupes coordonnés. Les données fournies par diverses méthodes physiques pour les molécules sulfurées simples (SH_2 , SO_2) ont montré que l'angle des valences du soufre est d'environ 110° (*). On suppose qu'il en est de même dans SR_2 , et aussi que la liaison Pt-S fait un angle de 110° avec les deux autres. Si, de plus, on dispose les groupes R d'un même côté du plan de l'ion (fig. 16), la composition vectorielle

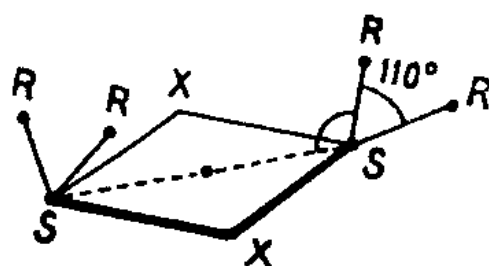


Fig. 16.

des moments des deux groupes SR_2 , dont la valeur est connue, donne une résultante qui concorde avec la valeur mesurée, ce qui justifie les hypothèses faites. On a pu montrer ainsi que les isomères désignés par α ont la configuration *trans* (voir page 743).

L'étude des moments électriques permettrait peut-être de distinguer les isomères *cis* et *trans* dans d'autres cas que l'on n'a pas encore éclaircis, faute de méthodes applicables ; par exemple celui des formes *cis* et *trans* (fig. 14, III) des composés non électrolytes tels que $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ et $[\text{Co}(\text{glycine})_3]$. En supposant schématiquement que les moments des groupes coordonnés sont dirigés suivant les diagonales de l'octaèdre, on prévoit que la forme α possède un moment électrique plus grand que celui de la forme β dans le rapport de $\sqrt{3}$ à 1.

3° Rosenbohm (158) a trouvé des susceptibilités magnétiques égales pour les isomères *cis* et *trans* de dix composés dia- ou paramagnétiques. Sugden (173) a indiqué récemment des valeurs différentes pour les deux formes d'un complexe diamagnétique de nickel ; mais il indique que l'un d'eux contenait peut-être une impureté. Il semble actuellement que les études magnétiques ne donnent aucun moyen de distinguer les isomères géométriques.

4° L'étude de l'effet Raman doit permettre en principe de distinguer les isomères géométriques, car leur symétrie n'est pas la même. Il faudra tenir compte de l'effet de la symétrie propre des groupes coordonnés dans le dénombrement des éléments de symétrie de l'ensemble : ainsi, toute molécule *trans* ne possède pas de centre, comme le montre l'exemple de la figure 16. On connaît de nombreuses comparaisons de spectres Raman d'isomères géométriques en Chimie organique ; par contre, il semble que les seuls complexes étudiés jusqu'à présent de ce point de vue soient

(*) A ce sujet, voir (7 bis).

$\text{Cl}_2[\text{Pt py}_2(\text{NH}_3)_2]$ et $[\text{Pt py}_2\text{Cl}_2]$ (167) : on n'a observé qu'une raie de complexe dans le spectre de chacun des isomères.

5° On lit dans les traités que la couleur des isomères *cis* est souvent plus « intense » que celle des isomères *trans*. Cette règle vague doit être remplacée par une étude du spectre d'absorption. On voit alors que ces spectres présentent parfois de grandes différences dans la position et l'intensité des bandes, ce qui se traduit par des différences frappantes dans la couleur ; c'est le cas des composés praséo et violéo. Parfois, au contraire, les spectres sont très semblables en forme et en intensité : c'est le cas des isomères flavo et crocéo. Si l'on remarque une différence de couleur nette entre deux isomères, on pourra donc tenter de les classer en les comparant à un couple d'isomères déjà connus. Mais on manque, actuellement, d'une théorie qui relie la composition et la structure des complexes minéraux à leur absorption en solution (voir appendice 6) ; on ne peut donc prévoir la nature de l'isomère d'après une détermination de son spectre. Tout au plus, l'étude de complexes hexacoordinés du cobalt a-t-elle permis de découvrir les régularités suivantes : *a*) la bande d'absorption située dans le visible est souvent déplacée vers les grandes longueurs d'onde chez le composé *trans* par rapport au *cis* ; *b*) ce déplacement est d'autant plus grand que la labilité des groupes auxquels est due l'isomérisation est plus grande.

6° On a indiqué que la solubilité des isomères *cis* est souvent plus grande que celle des isomères *trans*. Cette règle est purement empirique ; elle souffre de nombreuses exceptions, et il serait imprudent de fonder sur elle une prévision de structure.

CHAPITRE IV.

Isomérisation optique.

§ 16. Certains ions complexes peuvent exister sous deux formes dont l'une est l'image de l'autre dans un miroir plan, et qu'on ne peut amener en superposition. Ces isomères optiques possèdent les mêmes propriétés physiques et chimiques, sauf à l'égard d'espèces chimiques ou d'agents physiques doués eux-mêmes de la symétrie non superposable ; en particulier, ils ont des pouvoirs rotatoires égaux en valeur absolue, mais de signes contraires.

Pour reconnaître si une espèce chimique donnée présente l'isomérisation optique, il faut examiner si sa molécule, prise dans son ensemble, ne possède ni centre, ni plan de symétrie, ni plan de symétrie alterne (77). L'existence constatée de l'isomérisation optique prouvera que l'ensemble des hypothèses faites sur la stéréochimie de chacun des atomes qui composent la molécule est admissible. La nécessité de considérer la molécule dans sa totalité pour prévoir l'existence de l'activité optique, et de ne pas rapporter cette propriété à un atome privilégié, a été reconnue dans le domaine de la chimie organique, où la notion « d'atome de carbone asymétrique » a été critiquée (146). Il semble toutefois que l'on puisse

parler d'un atome asymétrique (ou plutôt dissymétrique), en entendant par là, non plus que les groupes qui sont liés à cet atome sont tous différents, mais que c'est autour de cet atome que se réalise une configuration qui, même si tous ses constituants possèdent la symétrie superposable, est cependant dépourvue de plans et de centre de symétrie.

Nous étudierons donc d'abord le cas où les groupes coordonnés possèdent au moins un plan ou un centre de symétrie; puis celui où ils ne possèdent que des axes de symétrie; enfin le cas où ils sont dépourvus d'éléments de symétrie. Une étude de ce genre a déjà été faite au sujet des complexes du platine tétracoordiné (chapitre 2). Nous étudierons en détail dans ce qui suit les complexes hexacoordinés.

§ 17. La possibilité de dédoubler un complexe du type $[MA_3]$ est une preuve en faveur de la structure octaédrique. L'hexagone n'admet en effet aucun cas d'isomérisie de cette sorte; le prisme à base triangulaire donne deux isomères géométriques, tous deux indédoublables (*fig. 17, I*); l'octaèdre donne deux énantiomorphes (*fig. 17, II*).

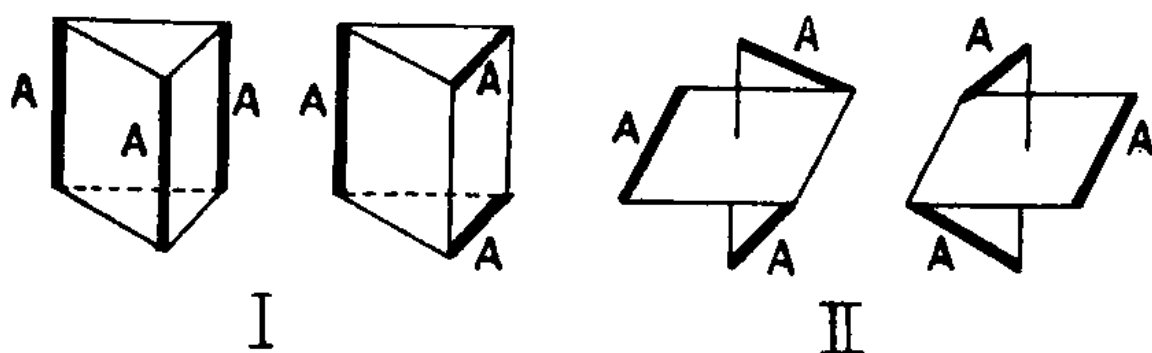


Fig. 17.

La symétrie O_h de l'ion octaédrique dont les 6 substituants sont identiques s'abaisse ici à celle du groupe D_3 , qui est celle des cristaux de quartz actifs. Ce groupe contient un axe ternaire perpendiculaire au plan de trois axes binaires (*fig. 18*).

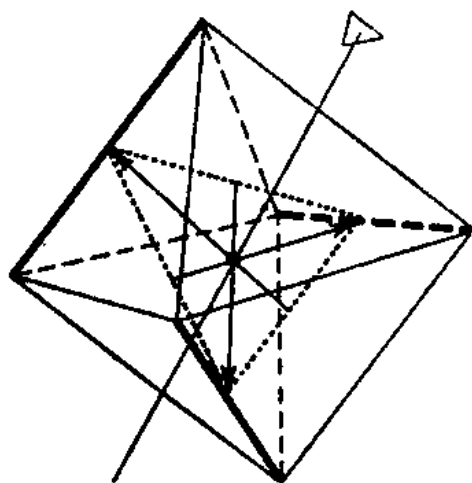
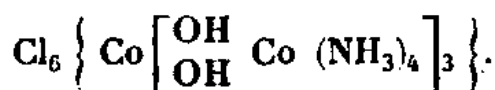


Fig. 18.

Dans ce qui précède, nous avons figuré les groupes *A* par des traits. Plus précisément, il est nécessaire d'admettre que les propriétés (optiques, électriques...) des groupes *A* possèdent au plus la symétrie d'un ellipsoïde de révolution. C'est l'hypothèse que l'on fait dans la théorie du pouvoir rotatoire des complexes $[MA_3]$ (111). La représentation tétraédrique du carbone donne aux molécules comme $H_2N-H_2C-CH_2-NH_2$ deux plans de symétrie et un axe binaire (groupe C_{2v}); cet axe coïncide avec celui qui passe par le milieu de l'arête de l'octaèdre, de sorte que cet élément de symétrie est conservé dans la structure totale.

A ce type de complexes appartient un grand nombre d'ions dont on connaît les deux antipodes; par exemple $[Men_3]$, où $M = Co, Cr, Rh, Ir, Pt, Zn$; $[Mox_3]$ où $M = Co, Cr, Rh, Ir, Al$; et aussi :



Pour d'autres modèles d'ions complexes, les prévisions de dédoublement s'accordent encore avec la configuration octaédrique.

Type $[MA_2B]$: Il existe une seule forme dédoublable qui ne possède qu'un axe binaire (groupe C_2). Exemple : $[Co en_2 CO_3]^+$.

Type $[MA_2a_2]$: Forme *trans* indédoublable (groupe V_h). Forme *cis* dédoublable (groupe C_2) (fig. 14, V) Exemple : $[Co en_2 (NO_2)_2]^+$ (*).

Type $[MA_2ab]$: Forme *trans* indédoublable (groupe C_{2v}). Forme *cis* dédoublable, car elle ne possède plus d'éléments de symétrie. Exemple : $[Co en_2 NH_3 Cl]^{++}$.

Type $[MA_2a_2b_2]$: Forme *cis-trans* indédoublable (groupe C_{3i}). Forme *cis-cis* dédoublable, sans élément de symétrie (fig. 14, IV). Exemple : $[Co en (NH_3)_2 Cl_2]^+$.

Types $[MA_3bcd]$, $[Ma_2bcde]$, $[Mabcdef]$: on n'en connaît pas d'exemples, mais on peut prévoir plusieurs isomères géométriques et plusieurs formes dédoublables.

Nous avons vu précédemment (page 739) que des modèles cubiques et rhomboédriques s'accordent avec l'existence de l'isométrie optique, dans le cas où la coordinence de l'atome central est égale à 8.

§ 18. Dans le paragraphe précédent, nous aurions pu supposer que les groupes *A* possèdent une symétrie purement axiale, sans abaisser la symétrie de l'ion complexe, pourvu que les axes de ces groupes coordonnés coïncident avec ceux de l'octaèdre. Par exemple, le *trans*-1.2-diaminocyclopentane (*cptn*) ne possède qu'un axe de symétrie binaire (fig. 19). On peut préparer (80) le composé $Cl_3[Co(cptn)_3]$ et, comme la liaison de chaque molécule d'amine à l'atome central se fait par les deux atomes d'azote, son axe binaire coïncide avec celui qui passe par le milieu de l'arête de l'octaèdre. Mais chaque molécule de *cptn* doit être optiquement active, ce qui n'est pas le cas de *en*. Nous désignerons les deux antipodes de *cptn*

* Le complexe $[Cu en, (H_2O)_4]^{++}$ t Wahl avait annoncé le dédoublement, ne serait en réalité pas dédoublable, d'après Johnson et Bryant (93), car il serait anhydre.

par *d* et *l*. On prévoit alors que la formation de l'ion $[\text{Co}(\text{cptn})_3]^{+++}$ à partir de l'amine racémique, doit conduire aux formes suivantes :

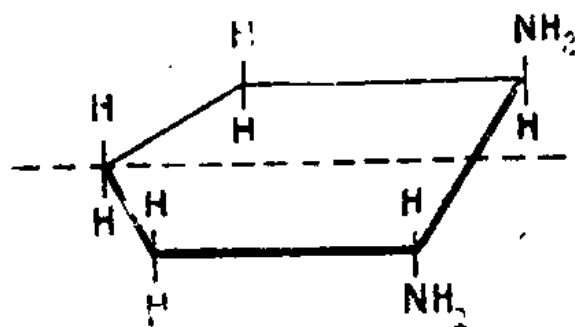
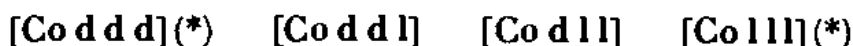
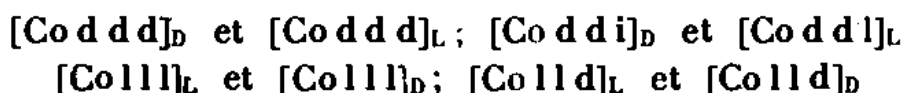


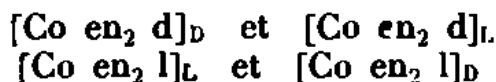
Fig. 19.

De plus, chacune de ces formes doit, comme $[\text{Co}(\text{en})_3]^{+++}$, être dédoublable en deux énantiomorphes *D* et *L*, ce qui donne huit isomères au total :



Les formes *D* et *L* provenant du dédoublement d'un même complexe sont rangées côte à côte. Ces deux formes ne sont pas inverses optiques, mais diastéréoisomères. On voit aisément que les énantiomorphes sont les couples d'ions que l'on a disposés l'un au-dessous de l'autre. Nous reviendrons au § 21 sur les conséquences de cette remarque.

On connaît également des complexes de formule $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{cptn})]^{+++}$ (80). Leur symétrie est celle du groupe C_2 , mais il existe quatre formes possibles de l'ion :



dont l'existence a pu être démontrée.

Récemment, Jaeger a obtenu des complexes d'un type identique au précédent avec la *trans*-1.2-cyclohexanediamine (*chxn*) (79).

§ 19. Examinons enfin le cas où les groupes coordonnés ne possèdent plus aucun élément de symétrie. La symétrie des ions complexes dont ils font partie est alors beaucoup plus basse que celle des composés que nous venons de considérer. On peut, par exemple, introduire dans des ions complexes une ou plusieurs molécules de propylènediamine (*pn*) : $\text{CH}_3\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--CH}_2\text{--NH}_2$, dont chacune est nécessairement optiquement active, car elle ne possède aucun élément de symétrie. En particulier, l'absence de l'axe binaire qui existait dans les molécules de *cptn* et *chxn* fait que, si l'on retourne l'une des molécules de *pn* le long de l'arête de l'octaèdre qu'elle

(*) Ces deux formes ont la même symétrie (D_2) que l'ion $[\text{Co}(\text{en})_3]^{+++}$.

occupe, on obtient, pour certaines compositions de l'ion complexe, un composé différent. C'est, en principe, le cas pour l'ion $[\text{Co}(\text{dpn})_3]^{+++}$ (fig. 20) (*) ; c'est aussi celui de $[\text{Co}(\text{dpn})_2(\text{NO}_2)_2]^+$ *cis* :

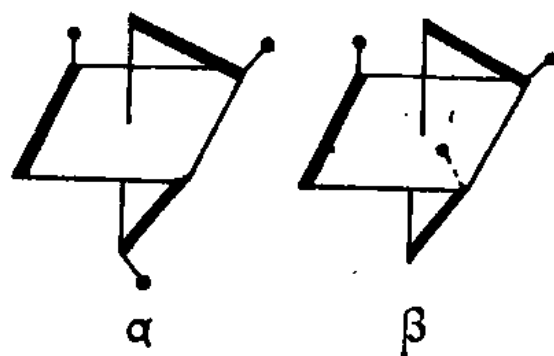


Fig. 20.

enfin, celui de $[\text{Co en dpn}(\text{NO}_2)_2]^+$ *cis* signalé (page 752). Par contre les formes *trans* de ces deux derniers ions ne présentent pas ce cas d'isomérisie, pas plus que ne le présenterait l'ion $[\text{Co en}_2 \text{dpn}]^{+++}$... Ici comme toujours, il faut discuter la symétrie de chaque cas particulier.

A la distinction entre composés α et β s'ajoute celle qui provient de l'isomérisie optique : le nombre d'isomères peut alors devenir considérable.

Les deux formes de $[\text{Co}(\text{dpn})_3]^{+++}$ sont en principe, dédoublables. Seule la forme α possède encore un axe ternaire (groupe C_3) : la forme β ne possède plus d'élément de symétrie.

Les cas d'isomérisie chez les composés $\text{Br}[\text{Co en}(\text{d ou l pn})(\text{NO}_2)_2]$ ont été étudiés très complètement par Werner et Smirnoff (191). Chacun des isomères α et β du composé *cis* (fig. 21) existe sous quatre formes :

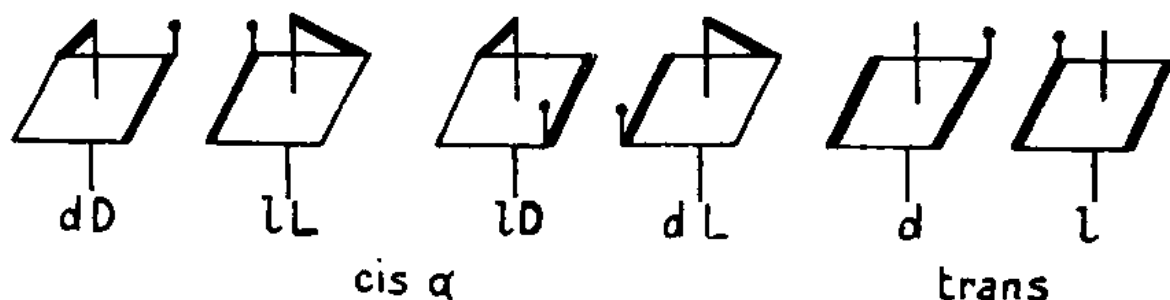
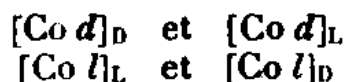


Fig. 21.

Le composé *trans* ne possède pas deux isomères α et β . On voit, en effet, sur la figure 15, que si l'on retournerait bout pour bout la molécule de *pn*, il suffirait de retourner l'octaèdre obtenu pour le superposer au schéma primitif. De plus, la figure 21 montre que le

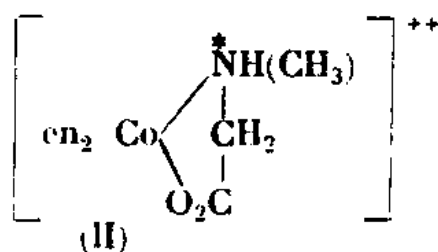
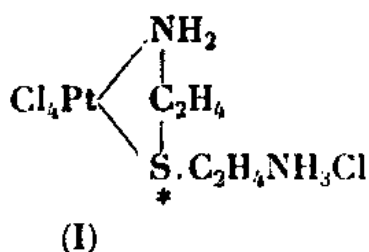
(*) On ne connaît pas les formes α et β de l'ion $[\text{Co}(\text{dpn})_3]^{+++}$; mais on les a isolées (102 bis) pour $[\text{Co}(\text{glycine})_3]$; elles se distinguent par leur couleur.

composé *trans* ne possède ni centre ni plan de symétrie (*). Mais à la différence de l'isomère *cis*, la dissymétrie de l'isomère *trans* est due seulement à la présence de la molécule dissymétrique *pn*; il en résulte qu'il n'existe pas quatre formes actives du *trans*, mais deux seulement, qui sont énantiomorphes : [Co*d*] et [Co*l*] (fig. 21).

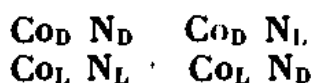
Au total, on prévoit donc dix formes optiquement actives, qui ont toutes été préparées. Le succès de prévisions aussi précises et aussi compliquées donne évidemment une confirmation importante aux hypothèses stéréochimiques qui sont à leur base.

Härlimann (73) a étudié les isomères actifs de l'ion $[\text{Co}(\text{dpn})_2(\text{NO}_2)_2]^+$. L'examen de ses résultats intéressants ne nous montrerait toutefois aucun principe nouveau. Le lecteur trouvera l'exposé de ce travail dans l'ouvrage d'ensemble de Jaeger (78).

§ 20. Lorsqu'on introduit dans un complexe un groupe coordonné par lui-même symétrique, il peut se faire que l'atome de ce groupe qui est lié directement à l'atome central devienne, de ce fait, asymétrique. Nous allons étudier certains phénomènes de ce genre, qui se rattachent en quelque mesure à ceux qu'on a examinés au paragraphe précédent. En premier lieu, il faut citer le dédoublement, par Mann (112) du complexe I, qui possède un atome de soufre asymétrique, sans que l'atome de platine puisse l'être.

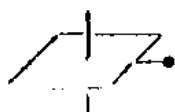


Le second exemple de ce genre est plus compliqué parce que le complexe lui-même est dédoublable. Meisenheimer et ses collaborateurs (133) ont préparé le complexe $\text{Cl}_2[\text{Coen}_2\text{sarcosine}]$, du type $[\text{MA}_2\text{B}]$, donc dédoublable, et dont la formule développée II montre qu'il contient, de plus, un atome d'azote asymétrique. On doit donc s'attendre à trouver quatre formes :



On sépare d'abord, par le d. b. c. s., un sel qui est le racémique

(*) Il existerait un plan de symétrie si l'on figurait le groupe CH_3 de la molécule de *pn* dans le plan horizontal, comme ceci :



Mais on se rendra compte, en étudiant un schéma moins grossier de la molécule de *pn* (avec tétraèdre de C, etc...) que le groupe CH_3 ne peut avoir cette situation. On remarquera que, pour une position donnée de la molécule *pn*, les formes *d* et *l* se distinguent par la position du groupe CH_3 , au-dessus ou au-dessous du plan horizontal.

partiel : Co_DN_{DL} . Par cristallisation fractionnée, ce sel donne les antipodes partiels : Co_DN_D et Co_DN_L .

Comme l'activité optique due à l'azote disparaît par racémisation, les rotations de ces derniers composés finissent par tendre toutes deux vers celle de Co_DN_{DL} .

D'autres essais pour dédoubler des complexes de ce genre n'ont pas abouti (138 bis).

§ 21. *Restrictions au nombre des isomères.* — L'expérience montre que souvent le nombre des isomères actifs que l'on réussit à préparer est bien inférieur à celui que prévoit la théorie. Mais ces faits ont été reconnus à une époque récente, où la théorie de l'octaèdre avait reçu un si grand nombre de confirmations d'ordres si variés que l'on ne songea pas à y renoncer pour échapper à ces désaccords. On les explique essentiellement de deux façons :

1° En faisant appel à la tendance au maximum de symétrie déjà rencontrée (voir page 738). Ainsi, parmi les sels de cobalt et de rhodium ditriaminopropane, on n'a pu isoler avec certitude que la forme I (fig. 22), qui est la plus symétrique. De même, il semble

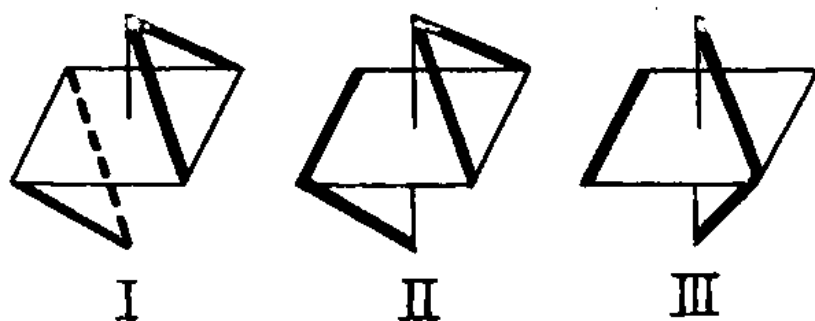


Fig. 22.

qu'on ne connaisse qu'une forme dédoublable de $[\text{Co}(d\text{pn})_3]^{+++}$ et de $[\text{Pt}(d\text{pn})_3]^{+++}$: on peut penser que c'est la forme la plus symétrique (α , fig. 20), mais on n'en a pas la preuve. Par contre, on a vu que l'on connaît les deux formes de $[\text{Co}(\text{glycine})_3]$ et de $[\text{Co}(\text{ae. dglutamique})_3]$ (103). Des huit combinaisons prévues pour les ions $[\text{Co}(\text{cptn})_3]^{+++}$ et $[\text{Co}(\text{cbxn})_3]^{+++}$, ainsi que des sels de rhodium correspondants, Jaeger n'a pu isoler que les formes dans lesquelles les 3 molécules d'amines sont toutes dextrogyres ou toutes lévogyres ; nous avons vu que ces formes sont les plus symétriques. Si même on essaie d'introduire dans un complexe la *cptn* à la fois sous ses deux formes inverses optiques, les composés formés se transforment aussitôt, par exemple (80) suivant l'équation :



On trouverait d'autres exemples de cette réduction du nombre des isomères due à la tendance au maximum de symétrie.

Par contre, on a vu que, dans le cas de l'ion $[\text{Co}(\text{en}d\text{pn})(\text{NO}_2)_2]^+$, où aucun élément de symétrie n'existe plus, on ne semble pas trouver d'isomère privilégié.

2° Lorsque, parmi les groupes coordonnés, se trouvent des molécules ou des radicaux doués du pouvoir rotatoire, un nouveau

phénomène peut encore réduire le nombre des isomères : c'est la *synthèse asymétrique partielle*. On entend par ce terme la production, exclusive ou favorisée, sans dédoublement par les méthodes classiques, de l'une des configurations *D* ou *L* de l'ion complexe formé dans une réaction où interviennent des constituants actifs.

Reprenons les exemples du 1°. Si l'on fait agir la *cptn* droite sur certains composés de cobalt inactifs (dont la nature importe peu ici), on peut s'attendre à obtenir un mélange racémique partiel de $[\text{Co}(d\text{-cptn})_3]_D^{+++}$ et de $[\text{Co}(d\text{-cptn})_3]_L^{+++}$; mais cela ne se produira pas nécessairement, car, ainsi qu'on l'a remarqué page 759, ces deux ions ne sont pas antipodes optiques l'un de l'autre, et l'un d'eux peut se former seul ou en grand excès par rapport à l'autre. En fait, pour des raisons diverses, dont nous ferons plus loin l'examen critique, on est conduit à penser qu'il ne se forme que l'un des énantiomorphes des ions suivants : $[\text{Co}(d\text{-cptn})_3]^{+++}$, $[\text{Co}(l\text{-cptn})_3]^{+++}$, et de même pour les sels de rhodium ; $[\text{Co}(d\text{-pn})_3]^{+++}$; $[\text{Pt}(l\text{-pn})_3]^{++++}$ (166) ; $[\text{Co}(l\text{-pn})_2(\text{NO}_2)_2]^+$ (73) ; $[\text{Co}(d\text{-oca})_3]$ (*oca* = oxy-méthylèncamphre) et les sels de Cr et Al (104).

Examinons maintenant les raisons que l'on possède de croire à la synthèse asymétrique partielle. Le premier argument a été fourni par Smirnoff (166) ; il repose sur les exceptions au principe de superposition optique. Les composés du type $\text{Cl}_2[\text{Pt}(l\text{-pn})(am)]$, où *am* représente une molécule de diverses amines inactives, ont des rotations moléculaires très voisines, quelle que soit *am*, et égales en moyenne à 96° . Pour le composé $\text{Cl}_2[\text{Pt}(l\text{-pn})_2]$, $[M] = 192^\circ = 96^\circ \times 2$. Ainsi, la part que chaque molécule de *pn* apporte à la rotation de ces complexes est 96° . On doit donc s'attendre à ce que le composé $\text{Cl}_4[\text{Pt}(l\text{-pn})_3]$ ait une rotation moléculaire de l'ordre de $96^\circ \times 3 = 288^\circ$. On trouve en fait $[M] = 1027^\circ$. Smirnoff cherche l'explication de cet écart dans la dissymétrie de disposition des molécules *l-pn* dans l'ion complexe. Il y a, en somme, incompatibilité stérique entre telle des deux structures non superposables de *pn* et l'une des deux structures non superposables de l'ion complexe qui la renferme (*).

Lifschitz interprète de la même manière la grandeur des rotations données dans le spectre visible par le composé incolore $[\text{Al}(d\text{-oca})_3]$ (104). Des phénomènes observés récemment par Pfeiffer et ses collaborateurs (142) ont reçu une explication analogue. La rotation de solutions de sels actifs de métaux lourds (par exemple du d.b.c.s. de zinc ou de cadmium) varie beaucoup lorsqu'on ajoute une certaine quantité de 22' dipyridyle ou de phénanthroline. On admet qu'il se forme des ions complexes du type $[\text{Zn}(\text{phénanthroline})_3]^{++}$, et que l'acide actif favorise, par un mécanisme inconnu, la production de l'un des énantiomorphes de ces ions.

Un autre argument, auquel se rattache le précédent, mais qui est plus net et plus intéressant par la discussion qu'il entraîne, a été

(*) Les phénomènes de ce genre sont remarquables, parce qu'ils fournissent une image relativement simple des phénomènes d'adaptation si spécifiques qui se présentent dans la Chimie des ferments et dans l'immunologie [Voir (163)].

donné en faveur de la synthèse asymétrique dans le cas des complexes colorés : c'est l'apparition de l'effet Cotton (voir appendice 7) dans des bandes d'absorption attribuables au complexe. Par exemple, les complexes $[\text{Coen}(\text{dpn})(\text{NO}_2)_2]^+$ (courbe I, *fig. 23*) et

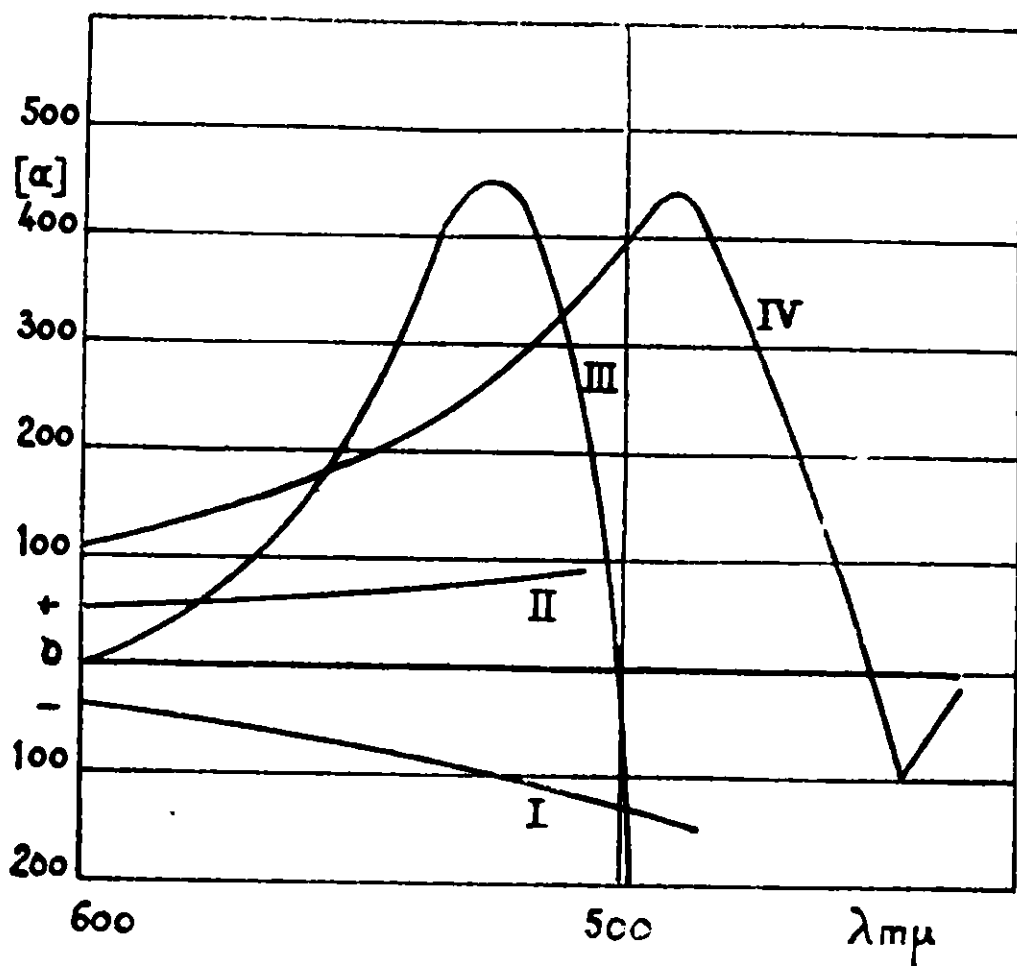


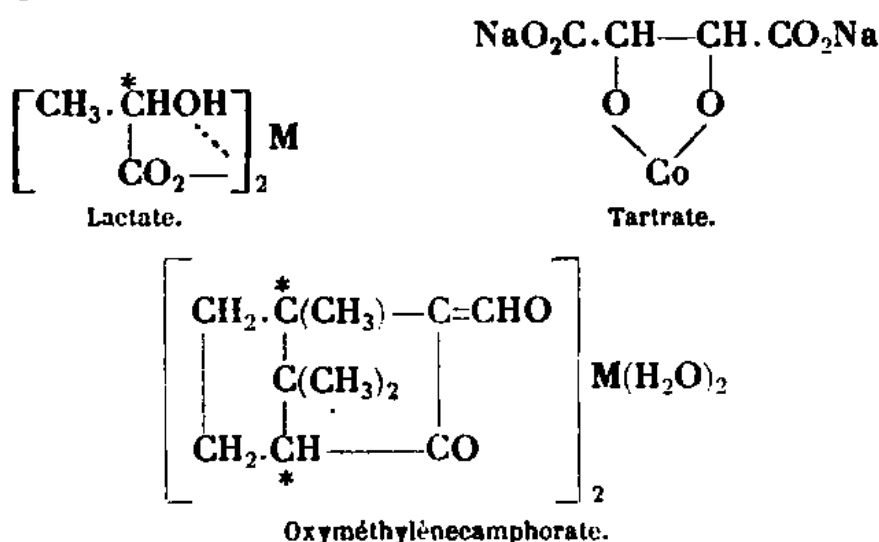
Fig. 23.

$[\text{Co}(d\text{-pn})\text{NH}_3(\text{NO}_2)_3]$ (107) (courbe II, *fig. 23*) ont, avant dédoublement par une des méthodes classiques, une dispersion normale dans la bande visible due au cobalt, bien qu'ils renferment une molécule de *pn* active. Mais si l'on introduit dans l'ion complexe trois molécules de *d-pn*, le complexe $[\text{Co}(d\text{-pn})_3]^{+++}$ possède, avant dédoublement, un effet Cotton tout à fait analogue à celui de l'ion $[\text{Coen}_3]^{+++}$, dans le bleu (courbe III, *fig. 23*). De même $\text{SO}_4[\text{Ni}(l\text{-pn})_2]$ a une dispersion normale, et $\text{SO}_4[\text{Ni}(l\text{-pn})_3]$ (105) a une dispersion légèrement anormale. On a vu précédemment (page 751) que Lifschitz croit à un dédoublement des composés $[\text{Cu}(d\text{-oca})_2]$ et $[\text{Cu}(l\text{-pn})_2]^{++}$ en se fondant sur l'anomalie de leur dispersion rotatoire. Lifschitz a encore observé que le composé de cobalt bivalent $[\text{Co}(d\text{-oca})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ a une dispersion rotatoire normale dans le visible, bien qu'il soit coloré en rouge, tandis que le composé $[\text{Co}(d\text{-oca})_3]$, de couleur verte, que donne le cobalt trivalent, présente dans le rouge un effet Cotton analogue à celui de $[\text{Coox}_3]\text{K}_3$. Dans tous ces exemples, c'est l'analogie entre les anomalies de dispersion rotatoire observées et celles que présentent les composés

dédoublés systématiquement, qui font croire à une synthèse asymétrique partielle. Dans les expériences relatives aux composés de Pt et Al, incolores, dont on a parlé plus haut, la grandeur des rotations serait due à ce que l'on se trouve sur la branche ascendante de la courbe de Cotton (*fig. 37*, page 799), et l'anomalie de la dispersion se trouverait dans les bandes ultra-violettes des complexes en question.

§ 22. *Origine de l'effet Cotton.* — Le critérium que l'on vient d'appliquer pour reconnaître la synthèse asymétrique partielle repose implicitement sur une proposition qui mérite l'examen : c'est que la liaison entre une molécule active et un atome de métal ne rend pas par elle-même « actives » (voir page 800) les bandes d'absorption dues au métal, mais qu'il faut pour cela que l'ensemble du complexe ne soit pas superposable à son image.

Cette proposition n'est pas exacte. Il est vrai qu'une liaison hétéropolaire entre un ion métallique coloré (Cu, Cr) et un ion actif incolore n'entraîne pas la présence de l'effet Cotton dans le spectre visible (105, 121). Mais on connaît des combinaisons d'un métal avec une molécule active, qui méritent le nom de complexes par la dissimulation des propriétés de leurs constituants, et dans lesquelles l'une des structures dissymétriques que nous avons considérées au début de ce chapitre n'est certainement pas réalisée. Tels sont les lactates de Cu, Co, Ni, de formule générale $(C_3H_5O_3)_2M$ (182); le tartrate basique de cobalt $(CoC_4H_2O_6)Na_2$ (117); le malate neutre de cuivre (31), etc... Or, l'effet Cotton existe dans le visible pour tous ces composés.



On est ainsi conduit à chercher en général quelles relations doivent exister entre un chromophore et un centre actif pour que l'effet Cotton apparaisse.

L'étude de ce problème dans le domaine de la Chimie organique a conduit à la règle suivante : l'effet Cotton d'une bande d'absorption donnée est d'autant plus considérable que le chromophore auquel est dû cette bande est plus voisin du centre actif de la molécule. Pour les complexes minéraux, Lifschitz (104, 76) précise cette règle de la façon suivante : dans un complexe où sont coordonnés des groupes organiques actifs, l'effet Cotton apparaîtrait dans les

bandes dues au métal, seulement si le carbone asymétrique fait partie d'un cycle qui se ferme sur l'atome métallique par des liaisons de coordinence principales. Il en est ainsi dans les lactates, tartrates et malates que l'on vient de citer, comme on le voit sur leurs formules développées. Mais pour le composé $[M(d-oca)_2(H_2O)_2]$, on voit que les carbones asymétriques ne font pas partie du cycle dans lequel entre l'atome métallique. Chez les composés $[Co(d-pn)NH_3(NO_2)_3]$, etc..., chaque anneau $Co \leftarrow (l-pn)$ contient l'atome de carbone asymétrique, mais la liaison se fait par coordinences secondaires. On trouverait donc, dans l'influence des liaisons de coordinence principales et secondaires sur l'effet Cotton, un critérium de distinction vainement cherché dans d'autres propriétés.

On peut toutefois opposer aux exemples cités à l'appui de la règle de Lifschitz, que le composé $Br_3[Co en_2(l-cptn)]$ montre, sans dédoublement préalable, l'effet Cotton dans le bleu (80), bien que la *cptn* soit attachée au cobalt par deux liaisons de coordinence secondaire (courbe IV, fig. 23). On ne peut répondre que l'on a peut-être affaire dans ce cas à une synthèse asymétrique partielle (*), car on a obtenu les deux formes dissymétriques *D* et *L* du composé.

La question demande de nouvelles recherches, qui portent sur des composés dans lesquels à la fois la formule des groupes coordonnés et la composition du complexe seront bien choisies. Chaque fois que l'on aura obtenu un édifice complexe qui peut donner deux énantiomorphes, il est évident qu'il faudra soigneusement rechercher si l'effet Cotton est dû aux relations entre molécule active et métal central, ou à une synthèse asymétrique partielle [Cf. (73)].

§ 23. *Les configurations absolues et relatives.* — Des deux formules dans l'espace qui représentent les inverses optiques, on peut se demander à laquelle correspond la molécule dextrogyre par exemple. C'est le problème de la *configuration absolue* de la molécule active. Dans le domaine des complexes minéraux, Kuhn et Bein (101) ont abordé ce problème sur l'exemple, le plus simple, des ions du type $[MA_3]$. La marche des idées est la suivante. Toutes les théories actuelles du pouvoir rotatoire moléculaire (13, 110) admettent que ce phénomène est dû au couplage de résonateurs (électrons, atomes ou groupe d'atomes) disposés dissymétriquement dans la molécule. Dans le cas étudié, Kuhn et Bein considèrent l'atome central *M* comme un résonateur isotrope, et les trois groupes *A* comme des résonateurs linéaires, vibrant chacun selon l'arête de l'octaèdre qu'ils occupent (**). On cherche les vibrations normales (voir page 793) de ce modèle simplifié, en admettant que les résonateurs sont couplés par des forces qui agissent suivant les lois de l'électrodynamique classique. Ces vibrations normales, excitées par le vecteur électrique de l'onde lumineuse, ne se font

(*) Remarquons, de plus, que l'on ne peut définir d'atome de carbone asymétrique dans la molécule de *cptn*.

(**) On trouvera un modèle un peu moins schématique, et la recherche détaillée de ses vibrations normales en (126).

pas avec la même amplitude selon que l'onde est polarisée circulairement à droite ou à gauche. Il en résulte que le milieu possède pour ces deux ondes une différence d'indices, d'où le pouvoir rotatoire (voir page 799), et, pour les longueurs d'onde de résonance, une différence d'absorption, d'où le dichroïsme circulaire. D'après Kuhn et Bein, le modèle octaédrique de la figure 18 possède une rotation gauche pour les grandes longueurs d'onde, et un effet Cotton négatif (voir fig. 37).

On ne doit pas oublier que le choix des hypothèses, celui des simplifications nécessairement introduites dans les calculs compliqués, commandent la nature des conclusions précédentes, qu'il ne faudrait pas considérer comme rigoureuses (*).

En se tenant plus près des données de l'expérience, on peut tenter de reconnaître, dans une série de complexes du même type, ceux des antipodes optiques qui possèdent la même configuration, sans plus chercher cette fois à quelle disposition des atomes correspond cette configuration. Voici le principe de cette recherche des *configurations relatives*. On choisit l'une des propriétés qui permettent de distinguer les énantiomorphes ; on réunit dans un même groupe ceux qui se comportent de façon analogue à l'égard de la propriété étudiée, et l'on considère leurs configurations comme semblables. Ce n'est là, évidemment, qu'une définition arbitraire. Pour qu'elle devienne une hypothèse vraisemblable, il faut que le classement des énantiomorphes en deux groupes soit le même à l'égard de plusieurs propriétés différentes. En d'autres termes, la recherche des configurations relatives n'a de sens expérimental que si l'on peut obtenir des recoupements. Examinons les méthodes qui servent à cette fin.

1^o Formation de racémiques actifs. — Le principe de cette méthode, due à Delépine (47) est le suivant : soient deux racémiques isomorphes $m^+ + n^-$ et $n^+ + n^-$; un racémique actif est formé, à l'état solide, par l'union une à une de molécules actives d'espèces différentes et de configurations nécessairement inverses, soit $m^+ + n^-$. Cette méthode donne des résultats certains (79) ; mais, pour la relier aux méthodes que nous étudierons ensuite, il faut dissoudre le racémique actif. Du pouvoir rotatoire observé, on peut retrancher la part qui est due à l'espèce m^+ dont on connaît la rotation spécifique et dont on dose la proportion dans le racémique actif. On en déduit la grandeur et le signe de la rotation de l'espèce n^- . On peut ainsi déterminer une série de configurations relatives par rapport à m^+ , et le sens de la rotation correspondante, à condition toutefois que la racémisation de n^- ne soit pas trop rapide.

La formation de cristaux de racémiques actifs a été obtenue avec $[\text{Fe ox}_3]\text{K}_3$, $[\text{Al ox}_3]\text{K}_3$, $[\text{Ru ox}_3]\text{K}_3$. Ce résultat n'est pas en contradiction avec celui de Johnson sur l'absence du pouvoir rotatoire de ces composés en solution (voir page 736). Il prouve seulement que les trioxalates précédents possèdent, à l'état solide, une structure octaédrique, comme ceux de Rh, Ir ; mais on ne peut rien en

(*) Ainsi Kuhn et Bein d'une part, Born de l'autre, attribuent des configurations opposées aux spiranes organiques.

conclure sur la nature des liaisons métal central-oxalate. On a vu, en effet (page 736), que des complexes parfaits et imparfaits peuvent avoir même structure cristalline. Il y aurait, en somme, entre $[\text{Ru ox}_3]\text{K}_3$ et $[\text{Ir ox}_3]\text{K}_3$ des différences et des ressemblances un peu analogues à celles qui existent entre $\text{Cl}_2[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]$ et $\text{Cl}_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$;

2° *Comparaison des solubilités*. — Cette règle empirique s'applique aux complexes dédoublés par l'intermédiaire d'un acide (ou d'une base) actif. Werner (189) attribue la même configuration aux diastéréoisomères les moins solubles que donnent les ions complexes d'un type donné avec le même acide actif. Il est même parfois possible de comparer les dérivés d'acides différents : par exemple, dans la série des ions $[\text{M en}_3]^{+++}$, on a pu dédoubler le complexe de rhodium à la fois au moyen de son chloro-*d*-tartrate et de son *d*-nitrocamphorate, et montrer que celui des énantiomorphes qui donne le sel le moins soluble avec les deux acides indiqués est le même. La méthode des solubilités a été encore appliquée aux séries $[\text{M ox}_3]^{---}$, $[\text{M en}_2\text{ab}]$. Elle ne possède aucun fondement théorique.

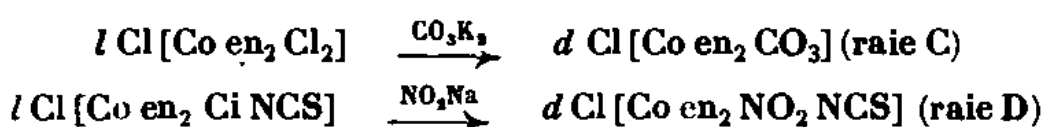
3° *Signe de l'activité optique*. — On peut songer à attribuer la même configuration aux énantiomorphes de tous les complexes d'un même type qui ont le même sens de rotation, pour la raie D par exemple. Werner avait reconnu que le classement établi par ce moyen simple ne coïncide pas du tout avec celui qu'il avait obtenu par la comparaison des solubilités [voir par exemple le tableau I de la référence (120)], et il attribuait assez de valeur à cette dernière méthode pour en conclure (189) qu'il n'existe aucune relation entre la configuration et le signe du pouvoir rotatoire. En réalité, une comparaison de l'activité optique fondée sur le signe de $[\text{M}]_D$ n'a manifestement pas grand sens pour des corps dont la dispersion rotatoire est aussi compliquée que celle des complexes en question, puisque leur rotation peut changer plusieurs fois de signe dans l'étendue du spectre visible (*). Kuhn et Bein ont suggéré (100) un mode de comparaison beaucoup plus rationnel de l'activité optique : seraient de configurations analogues les antipodes optiques qui possèdent un effet Cotton de même signe dans les bandes d'absorption « correspondantes » (voir page 797). Ce sont naturellement les mesures de dichroïsme circulaire qui permettent de déterminer ce signe avec le plus de certitude (**). La règle précédente a été éprouvée sur de nombreux exemples (120, 119), et elle donne, dans l'ensemble, un classement des configura-

(*) On trouvera des exemples de ces courbes en (119) et (120).

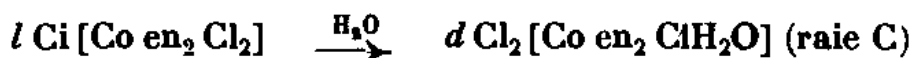
(**) Donnons un exemple de l'utilité des mesures de dichroïsme circulaire ; ou, au moins, des mesures de dispersion rotatoire des deux côtés d'une bande d'absorption : les composés incolores $\text{I}_2[\text{Rhen}]$ et $\text{Br}_2[\text{Iren}]$ dérivés des nitrocamphorates les moins solubles ont, dans le spectre visible, des rotations négatives régulièrement croissantes vers le violet. On serait tenté d'en conclure que l'effet Cotton est négatif dans les bandes d'absorption ultraviolettes actives (fig. 8). Or, les mesures directes montrent que l'effet Cotton est positif [voir les fig. 5 et 6 de la référence (120)]. Il faut en retenir qu'on ne doit jamais tirer de conclusions de ce genre par extrapolation.

tions qui s'accorde avec ceux que l'on obtient par les autres méthodes. Toutefois, son application soulève quelques difficultés. En premier lieu, la théorie des configurations absolues (101) laisse prévoir qu'une bande d'absorption donnée peut se décomposer en plusieurs parties, dans lesquelles le dichroïsme circulaire peut être de grandeur très différente, ou même changer de signe. L'expérience a révélé la fréquence de ce phénomène (119) qui rend délicate dans certains cas la comparaison des configurations. D'autre part, la comparaison des dichroïsmes circulaires dans les premières ou les secondes bandes « correspondantes » peut ne pas conduire au même classement des configurations, ce qui rend ce classement discutable (120). Enfin, dans quelques cas, la règle du dichroïsme ne semble pas s'appliquer, sans qu'on en voie clairement la raison (79). Voir encore page 774.

4° *Substitutions chimiques.* — Il existe un certain nombre d'ions complexes optiquement actifs dans lesquels certains groupes coordonnés sont remplaçables par d'autres sans perte de pouvoir rotatoire. Ainsi dans les séries $[M A_2 B]$, $[M A_2 a_2]$, $[M A_2 ab]$, on connaît actuellement de nombreuses réactions de substitution portant sur les groupes B, a, b , et qui se font sans racémisation. Citons par exemple :



obtenues par Werner (189), et toute une série de réactions d'aquation (124) telles que :



La configuration de tous les complexes de ce type ne dépend que de la disposition des molécules *en* autour de l'atome central : l'échange des groupes a et b n'introduit aucune isomérisie nouvelle. Werner admettait que la disposition des molécules *en* ne changeait pas au cours des réactions précédentes, dans lesquelles elles n'interviennent pas. On voit alors, sur les exemples précédents, que le produit initial et le produit final, qui doivent avoir même configuration, possèdent des pouvoirs rotatoires de signes contraires, ce qui confirmait, pour Werner, l'absence de relation entre la configuration et le sens de l'activité optique. En fait, on a pu montrer (119) que la filiation chimique conduit, dans un grand nombre de cas, à un classement des configurations qui concorde avec celui que donnent la règle des solubilités et la comparaison optique fondée sur le dichroïsme circulaire.

L'hypothèse de la fixité des molécules *en* au cours des réactions précédentes paraît naturelle. Mais des recherches récentes montrent que cette hypothèse ne peut pas être toujours vraie, car on rencontre parfois, dans le domaine des complexes minéraux, le phénomène de l'*inversion de Walden*. Nous étudierons plus loin (voir page 779) ce que l'on sait actuellement de ce phénomène. Prévenons d'abord une confusion : le changement que subit le signe de la rotation, pour

une longueur d'onde, au cours des réactions de substitution que nous venons de citer est parfois encore (197) interprété par une inversion de Walden. Après ce qui a été dit page 768 sur la comparaison optique des configurations, on voit que cette interprétation n'a pas de base solide (*). Le premier cas bien observé d'inversion de Walden a été découvert par Bailar et Auten (5). Ce phénomène ne paraît certes pas très fréquent chez les complexes minéraux. Toutefois son existence suffit à jeter un doute sur la valeur absolue des conclusions que l'on peut tirer de la méthode chimique d'étude des configurations.

5° *Adsorption élective par les corps optiquement actifs.* — La poudre de cristaux de quartz d'un signe optique donné adsorbe de préférence l'un des énantiomorphes d'un complexe racémique (178). Notre ignorance du mécanisme de l'adsorption ne permet pas de donner une base théorique à ce phénomène, mais on pourrait penser que ce sont les antipodes de même configuration qui sont les plus adsorbables. Pour éprouver la valeur de cette règle, il faudrait étudier systématiquement un grand nombre de cas où la configuration est établie par les autres méthodes.

§ 21. Le tableau I réunit, pour l'exemple, les résultats de l'étude des configurations des complexes $[M ox_3]K_3$.

TABLEAU I.

Métal	Solubilité relative du sel de tri strychnine	$[M]^*D$	Signe de l'effet Cotton dans la 1 ^{re} bande	Racémiques actifs : signe de $[M]_D$ pour les sels de configuration analogue
Cr	—	+ 8000	+	+
Co	—	+ 7500	+	—
Rh	—	+ 30	+	+
Ir	—	+ 500	+	+

Voir également le tableau III de la référence (79).

Comparons enfin la valeur et l'étendue des méthodes de recherche des configurations relatives. A l'exception de la méthode des racémiques actifs, aucune n'est rigoureuse. Ni l'étude des solubilités, ni celle de l'adsorption n'ont de base théorique; l'inversion de Walden limite la méthode chimique; le dichroïsme circulaire semble dépendre de particularités de la structure moléculaire. D'autre part, toutes ces méthodes ont un domaine d'application borné. La solubilité ne permet de comparer entre eux que des anions ou des cations. La formation de racémiques actifs ne se produit qu'entre composés isomorphes. La méthode chimique ne permet que des substitutions restreintes, si l'on veut conserver le type; on ne sait pas, d'ailleurs, passer actuellement par voie chimique, d'un complexe de triéthylènediamine à un trioxalate, ni d'un complexe à un autre dont le métal central est différent. La méthode par adsorption, si elle se montre utilisable, serait peut-être d'une application étendue? Actuellement, c'est la comparaison optique des configurations qui possède le plus d'extension (119).

(*) Dans le domaine de la Chimie organique, Karrer (96) avait déjà fait la même remarque.

§ 25. *Méthodes de dédoublement.* — Les méthodes de dédoublement des composés chimiques (48) reposent sur la différence de propriétés que manifestent les deux inverses optiques d'une même espèce à l'égard de substances chimiques actives, d'organismes vivants ou d'agents physiques dissymétriques.

La méthode de dédoublement biologique n'a pas reçu d'applications dans la chimie des complexes minéraux.

Le dédoublement spontané, qui est dû aux différences de solubilité entre le racémique et le mélange des antipodes optiques, a été rencontré dans le cas de $[\text{Co ox}_3]\text{K}_3$ (75,47) et de $(\text{ClO}_4)_3[\text{Rh}(\text{cptn})_3]$ (80). Rappelons, à ce sujet, les recherches de Werner et de Bosshart (195) sur la précipitation de l'un des antipodes de $[\text{Co en}_2 \text{ox}]^+$ ou $[\text{Cr en}_2 \text{ox}]^+$ par introduction, dans la solution racémique, d'une petite quantité de l'antipode désiré ou d'un sel isomorphe.

La méthode chimique continue à être appliquée, sans grandes modifications, d'après le principe imaginé par Pasteur, avec les réactifs indiqués par Werner. Citons pourtant l'emploi de l' α -phényléthylamine pour le dédoublement des cations (174). Le dédoublement des substances non électrolytes, qui présente de si grandes difficultés en chimie organique (48) n'a pas été résolu par voie chimique dans le cas des complexes minéraux.

Si l'interprétation qu'on en a donnée est exacte, les phénomènes de synthèse asymétrique partielle constituent une méthode de dédoublement, parfois plus efficace que la méthode directe; c'est ainsi que le composé $\text{Cl}_3[\text{Co}(\text{rac-pn})_3]$ (voir page 763) n'a pu être dédoublé par les méthodes ordinaires (48).

Outre la formation des racémiques actifs (voir page 767), qui constitue une méthode de séparation des inverses optiques, deux procédés nouveaux de dédoublement (d'ailleurs très incomplet) ont été appliqués avec succès au cas des complexes. Ils présentent l'intérêt de pouvoir s'appliquer à des composés neutres. L'un est fondé sur l'adsorption sélective par le quartz actif (voir page 770); ainsi Tsuchida, Kobayashi et Nakamura (178) (177 *bis*) ont pu montrer que le complexe $[\text{Co}(\text{diméthylglyoxime})_2\text{Cl NH}_3]$ est dédoublable.

Le second procédé repose sur la vitesse inégale de la décomposition photochimique des inverses optiques d'un mélange racémique par la lumière polarisée circulairement. Ces essais de décomposition dissymétrique avaient été tentés sans succès par Bredig (17) sur diverses cobaltamines, puis par Jaeger (77) sur $[\text{Co ox}_3]\text{K}_3$. Ce dernier composé a donné récemment un résultat positif (177). On trouvera en (116) des détails critiques sur la théorie et la technique des expériences de ce genre, qui sont délicates.

CHAPITRE V

Complexes polynucléaires.

§ 26. Une ou plusieurs places de coordination d'un ion complexe peuvent être occupées par des groupes appartenant à un autre ion

complexe. On obtient ainsi des composés à plusieurs noyaux. La liaison des deux atomes centraux ne se fait jamais directement, mais par l'intermédiaire d'un atome ou d'un groupe d'atomes, au moins, qui forment un *pont*. On peut concevoir une infinité d'assemblages de structures planes ou octaédriques, suivant leur nombre et leur mode d'enchaînement.

Depuis les travaux de Werner (188, 192), les complexes polynucléaires ont été peu étudiés. Ils prennent naissance dans des réactions compliquées, et leur préparation est encore tout empirique. On ne connaît pas de méthode générale qui permette d'enchaîner les octaèdres de cobalt par exemple, comme on le fait pour les tétraèdres de carbone dans maintes séries organiques.

On trouvera dans les livres de Werner (186) et de Weinland (185) une longue liste de complexes polynucléaires, dont les structures ne sont pas toutes bien connues. On y trouve des ammines, des composés d'acides, des composés polyhalogénés.

Les complexes à deux noyaux des métaux hexacoordinés peuvent comprendre un pont (*fig. 24, I*), comme :

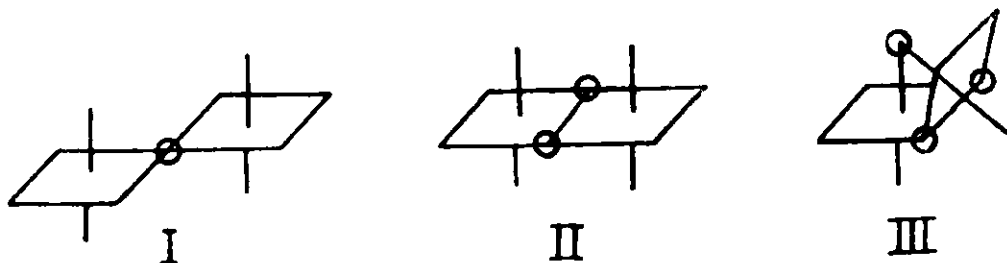


Fig. 24.

deux ponts (*fig. 24, II*), comme $[(\text{NH}_3)_4 \text{Co} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix} \text{Co} (\text{NH}_3)_4]^{++++};$

trois ponts (*fig. 24, III*), comme $[(\text{NH}_3)_3 \text{Co} \equiv (\text{OH})_3 \equiv \text{Co} (\text{NH}_3)_3]^{++++}$

Les composés à deux noyaux de métaux tétracoordinés sont en petit nombre. Citons : $[\text{Cl}_2 \text{Pt} - \text{Cl}_2 - \text{Pt} (\text{PCl}_2)_2]$ et $[\text{Cl}_2 \text{Pd} - \text{Cl}_2 - \text{Pd} (\text{PR}_3)_2]$ (115). Parmi les rares complexes à trois noyaux, mentionnons : $[(\text{NH}_3)_5 \text{Co} \equiv (\text{OH})_3 \equiv \text{Co} \equiv (\text{OH})_3 \equiv \text{Co} (\text{NH}_3)_5]^{+++}$, et ceux dont on trouvera une étude stéréochimique en (81).

Les seuls complexes à quatre noyaux connus sont : le composé $\text{Cl}_6 \{ \text{Co} [\equiv (\text{OH})_2 \text{Co} (\text{NH}_3)_4]_3 \}$ et le composé analogue obtenu en remplaçant 4NH_3 par 2en . Le premier a pu être dédoublé en antipodes optiques (193).

La représentation stéréochimique des composés précédents se fait sans difficultés. Dans des cas plus compliqués, il n'en est pas de même. Ainsi, pour rendre compte de la formule de certains acétates basiques, Reihlen (149) échafaude des assemblages d'octaèdres et de tétraèdres, parfois déformés. Ces conceptions sont ingénieuses ; mais pour les développer, il faut renoncer, dans certains cas, à la constance de la coordinence de l'atome central. Les structures supposées ne sont appuyées par aucun argument expéri-

meatal; en particulier, on n'a pas rencontré de cas d'isoméries que laissent prévoir ces constructions. Il est vrai que ces composés ont été relativement peu étudiés jusqu'à présent.

§ 27. Les cas d'isoméries deviennent vite très nombreux chez les complexes polynucléaires, même chez les plus simples. C'est ainsi que, dans un complexe à deux noyaux et à un pont. $b_2a_3M-x-Ma_3b_2$, chacun des groupe Ma_3b_2 peut avoir une structure *cis* ou *trans*, et on prévoit cinq isomères, dont un racémique (*); ce cas n'a pas été étudié.

Nous ne considérerons que les cas d'isomérisie effectivement observés : ils sont en petit nombre. La série la mieux étudiée est celle des complexes à deux noyaux et deux ponts :

$[en_2Co \begin{smallmatrix} x \\ y \end{smallmatrix} Coen_2]$. Il peut se faire que l'un des atomes de cobalt ait l'électrovalence 3, l'autre l'électrovalence 4. Dans ce cas, les groupes $Coen_2$ sont différents, et, comme chacun d'eux possède forcément une structure *cis* non superposable, on prévoit quatre isomères du complexe, deux à deux énantiomorphes :



Werner a pu préparer les deux formes dans lesquelles les deux atomes de cobalt ont des configurations semblables.

Si les deux atomes de cobalt sont trivalents, les configurations des deux groupes $Coen_2$ peuvent être identiques ou énantiomorphes. Il existera donc pour le complexe une forme *dd*, son inverse optique *ll*, et une forme *dl* inactive par nature (*méso*), à condition que les groupes de liaison x et y aient une symétrie assez élevée pour que l'ensemble de l'ion complexe possède dans la forme *méso* un plan de symétrie passant par l'arête commune aux deux octaèdres. La structure de ces radicaux n'est donc pas indifférente, comme le soutient Lifschitz (105). Les trois formes prévues, et le racémique qui résulte de l'union des formes *dd* et *ll*, ont été isolées par Werner (191) dans le cas du composé $Br_4[en_2Co \begin{smallmatrix} NH_2 \\ NO_2 \end{smallmatrix} Coen_2]$, qui donne ainsi un exemple d'isomérisie analogue à celui de l'acide tartrique.

Considérons de plus près la structure du composé *méso*. D'après ce qu'on sait de la stéréochimie de l'azote, le groupe $>NH_2$ doit former un tétraèdre qui admet un plan de symétrie passant par les trois atomes. La structure du groupe $>NO_2$, bien que plus dissymétrée, est sans doute représentée également par un schéma symétrique (cf. 7, § XIV). La seule dissymétrie qui subsisterait encore dans la structure du complexe *méso* (fig. 25) viendrait de ce que les atomes d'azote de NH_2 et de NO_2 sont liés à l'un des deux atomes de cobalt par une valence principale (en trait plein sur la

(*) Il faudrait tenir compte de la libre rotation des octaèdres autour du groupe de liaison.

figure 25), à l'autre par une valence secondaire (en trait discontinu).

L'existence, dans le composé indédoublable, d'un plan de symétrie de trace π entraîne l'identité de ces deux espèces de valence (Werner) (*). La démonstration précédente serait encore plus convaincante si elle portait sur un complexe dans lequel les deux groupes de liaison seraient identiques ; mais elle n'a pas été faite dans ce cas.

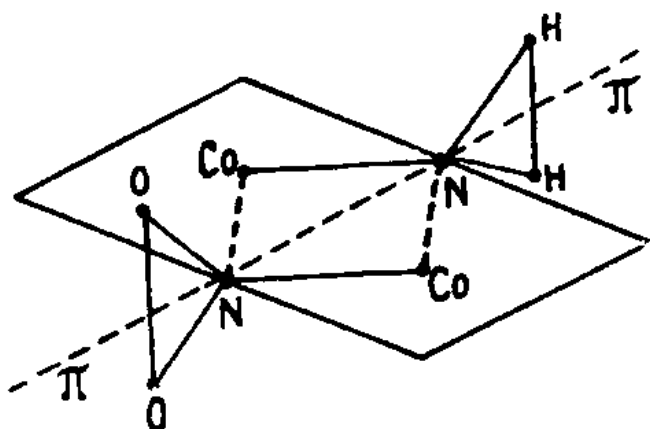


Fig. 25.

Comme il y a deux centres d'asymétrie dans les complexes de ce genre, les relations entre la configuration et l'activité optique y sont plus compliquées que chez les composés à un noyau (127).

Remarquons que, si l'on savait préparer un complexe à deux noyaux du type $[\text{en}_2\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{x} \\ \text{y} \end{smallmatrix} \text{Coen}_2]$, en combinant deux complexes mononucléaires optiquement actifs, on aurait un moyen rigoureux de comparer les configurations des deux complexes à un noyau : seule, en effet, l'union des formes de configurations semblables conduirait à un complexe actif à deux noyaux.

CHAPITRE VI

Séréochimie dynamique.

§ 28. Par définition, dans un complexe parfait, l'ensemble du métal central et des groupes de la première sphère devrait conserver une structure rigide au cours de toutes les réactions. En fait, on sait que la notion de complexe parfait est un concept limite, et il n'est guère de complexe connu dont la composition ne puisse être modifiée dans des circonstances choisies. Il existe toutefois des degrés dans ces modifications. Nous n'étudierons pas les réactions qui dissocient profondément le complexe, car le point de vue stéréochimique ne leur est pas plus applicable qu'il ne l'est à l'état des combinaisons moléculaires en solution ; mais il existe, pour les complexes voisins de l'état parfait, un grand nombre de

*) On trouvera en (48 p. 418) une discussion de la structure électro-
... e de ce complexe.

réactions dans lesquelles, à travers les modifications dans la nature ou la disposition des groupes coordonnés, on peut reconnaître la permanence de certains types de structure : ces réactions présentent évidemment un grand intérêt pour notre étude.

§ 29. *Théorie de l'hydratation des complexes.* — Nous considérons en premier lieu les transformations subies par les complexes que l'on met en solutions aqueuses, d'abord parce que la majorité des réactions que nous étudierons se fait dans l'eau et que ce solvant semble souvent y jouer un rôle important ; ensuite parce que les phénomènes d'hydratation ont fourni à Werner la première occasion d'assouplir sa théorie des complexes parfaits et que nous comprendrons, sur leur exemple, ce qu'on entend par « conservation du type ».

Werner (179) a supposé que, lorsqu'un groupe coordonné sort d'un complexe en solution aqueuse, il est remplacé par une molécule d'eau.

Cette conception sauvegardait les principes de sa systématique : constance de la coordinence de l'atome central et de la structure.

Par exemple, le composé $\text{Cl}[\text{Co en}_2 \text{Cl}_2]$, dissous depuis quelque temps, laisse précipiter les 2/3 du chlore qu'il contient. On pourrait lui attribuer la formule $\text{Cl}_2[\text{Co en}_2 \text{Cl}]$, en renonçant à la coordinence 6 du cobalt et à la forme octaédrique de l'ion complexe. Mais Werner suppose que la transformation précédente est une *aquation*, et l'écrit :



Cette réaction est suivie d'une nouvelle libération d'ions Cl^- , que Werner écrit :



De plus, les solutions précédentes ont des propriétés acides, que Werner attribue à une *hydrolyse* des composés aquo, selon la réaction :



Les équations du genre (a) et (b) résument la théorie de l'hydratation de Werner, à laquelle Brønsted en particulier a donné des développements récents qui sortent du cadre de notre étude (*).

Les vues précédentes ne sont pas purement théoriques. La formule des sels aquo a été confirmée par l'isolement d'un grand nombre d'entre eux à l'état solide : on connaît, par exemple, plusieurs sels des ions $[\text{Co en}_2 \text{ClH}_2\text{O}]^{++}$ et $[\text{Co en}_2 (\text{H}_2\text{O})_2]^{+++}$. Mais il y a plus ; la structure octaédrique de ces ions est maintenue, même en solution, et l'on en possède une des preuves les plus sensibles que l'on connaisse actuellement : on a pu préparer les formes optiquement actives de $\text{Cl}_2[\text{Co en}_2 \text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$ (60), $\text{Cl}_3[\text{Co en}_2 (\text{H}_2\text{O})_2]$ (124), $\text{Cl}[\text{Co en}_2 \text{Cl}(\text{OH})]$ (60) et le pouvoir rotatoire des deux premières ne disparaît pas rapidement en solution.

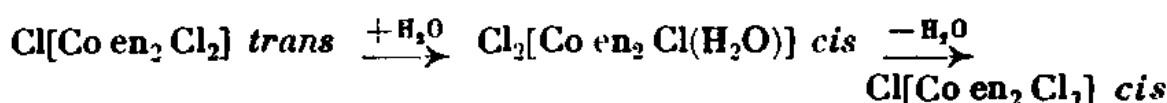
(*) On en trouvera un exposé général eu (68).

On connaît un bon nombre d'autres réactions d'aquation qui conduisent à des sels aquo optiment actifs (124), (134). Ces faits expérimentaux donnent une grande valeur à la théorie de Werner.

Les réactions qui conservent le type de structure se rattachent généralement à un petit nombre de modèles. Ce nombre dépend naturellement de la structure du composé initial et de la nature de la réaction. Nous distinguons les isomérisations des substitutions proprement dites.

§ 30. *Isomérisation cis-trans.* — Une solution de $[\text{Ir ox}_2 \text{Cl}_2]\text{K}_3$ *cis* ou *trans* chauffée à 130° pendant plusieurs heures contient finalement les deux isomères (45). Dans une solution de $[\text{Rh ox}_2 \text{Cl}_2]\text{K}_3$ *cis* chauffée à l'ébullition, il se forme de l'isomère *trans* (46). Une solution du composé $\text{NO}_3[\text{Co en}_2(\text{NO}_2)_2]$ *cis*, portée à l'ébullition pendant six heures, puis refroidie, laisse déposer principalement des cristaux de l'isomère *trans* (190). Par évaporation répétée de ses solutions, le composé $\text{Cl}[\text{Co en}_2 \text{Cl}(\text{NO}_2)]$ *cis* se transforme en *trans* (187). L'eau intervient probablement dans toutes ces réactions, mais on ignore comment; on sait seulement que, dans la dernière citée, le sel *cis* se transforme facilement, en solution, en sel aquo $\text{Cl}_2[\text{Co en}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)]$ *cis*.

L'isomérisation des sels $\text{Cl}[\text{Co en}_2 \text{Cl}_2]$ a été étudiée plus souvent que les précédentes, sans que l'on ait encore éclairci son mécanisme. Une solution du sel *trans*, évaporée à 100°, donne presque entièrement du sel *cis*. Le rôle du solvant est mis en évidence par le fait que la transformation n'a pas lieu si l'on chauffe le sel sec à 125°. Or, on sait que l'eau transforme le sel dichloro *trans* en sels chlorohydroxo et chloroaquo *cis*, dont c'est même le mode de préparation; on peut donc penser que l'isomérisation se fait par l'ensemble des réactions :



Le changement de structure aurait lieu dans la première réaction. La transformation inverse *cis* $\rightarrow$ *trans* se produit en solution fortement chlorhydrique; ici encore, le rôle du milieu est certain. Il semble que souvent ces isomérisations ne soient pas totales, mais limitées par des équilibres. Mais les données expérimentales sur les transformations de ce genre sont encore loin d'être assez complètes pour donner une base solide à une tentative de théorie. Nous rencontrerons cependant plus loin (page 784) un essai d'interprétation. La transformation d'une forme *cis* en son isomère *trans*, ou inversement, n'est pas connue chez les complexes amminés du platine.

§ 31. *Racémisation.* — La transformation partielle d'un isomère optique en son antipode peut prendre des apparences très diverses chez les complexes en solution (186, 197). Les phénomènes observés sont souvent dus à l'existence simultanée ou successive de réactions d'aquation qui produisent des mutarotations (voir page 778), et des racémisations vraies. On a pu récemment (124) séparer ces deux facteurs dans un certain nombre de cas. Nous distinguons

évidemment de la racémisation la perte du pouvoir rotatoire due à certaines décompositions, telles que la réduction de $[\text{Co ox}_3]\text{K}_3$, qui ne porte pas spécifiquement sur les formes actives d'une espèce donnée.

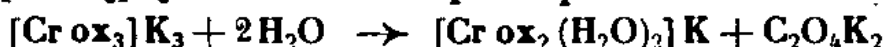
Les théories de la racémisation se ramènent actuellement à deux types, comme l'avait déjà reconnu Werner : a) Changements intramoléculaires : les groupes coordonnés dont dépend la configuration absolue de l'édifice complexe ne sont jamais complètement libres, mais peuvent changer de lieu de coordination, tout en restant dans la première sphère de l'atome central; en particulier, un groupe dicoordiné restera fixé par l'une de ses liaisons de coordination. b) Changements de structure intermédiaires : les groupes dont dépend la configuration sont libres, au moins transitoirement, et par suite capables d'entrer dans des réactions secondaires.

Le choix entre ces deux théories peut être difficile. Pour mettre en évidence par voie chimique par exemple, l'existence des groupes libres, il faut que leur concentration soit appréciable, ce que n'exige pas la théorie b).

Un premier groupe de composés racémisables est celui des trioxalates $[\text{M ox}_3]\text{K}_3$. Voici, d'après une compilation de Johnson (92) le temps (heures) nécessaire à réduire de moitié le pouvoir rotatoire de solutions de ces complexes, à la température ordinaire :

M	Rh	Ir	Co	Al	Cr	Fe
Temps....	∞	∞	10	0,5 à 50	0,5	0,25

Pour $[\text{Cr ox}_3]\text{K}_3$, Werner remarquant que la réaction :



se produit facilement, avait émis l'hypothèse qu'elle joue peut-être un rôle dans la racémisation. Thomas (174) a précisé cette idée en indiquant le schéma de réaction (fig. 26), qui se rattache à la

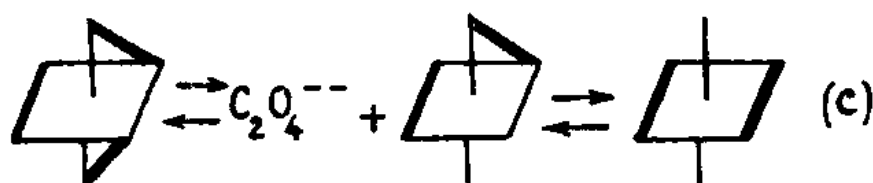


Fig. 26.

théorie (b) : Il y a formation d'un composé nouveau, suivie d'une transposition intramoléculaire. Si la réaction (c) se fait de droite à gauche, il y a évidemment autant de chances pour qu'elle produise l'un ou l'autre des énantiomorphes du trioxalate. Johnson (92) examine l'hypothèse d'une décomposition en deux étapes (fig. 27).

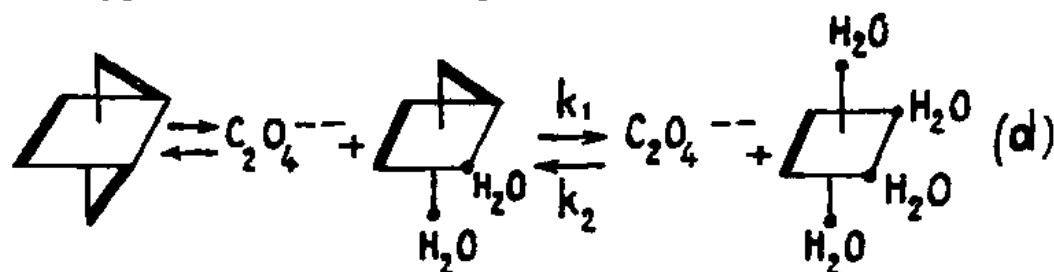


Fig. 27.

La seconde décomposition remplace la transposition de (c), car elle entraîne forcément la racémisation.

A l'appui de la théorie précédente, Thomas a décrit diverses expériences qui montrent l'existence d'ions $(C_2O_4)^{--}$ en solution, et une dissociation de l'ion complexe. Johnson a mis en doute les faits observés par Thomas, et a montré que l'addition de $C_2O_4K_2$ aux solutions de $[CrOx_3]K_3$ ne produit pas de ralentissement de la racémisation. Il en conclut que la décomposition du complexe ne peut se faire en deux étapes; cette conclusion ne semble pas juste, car l'accroissement de concentration des ions $(C_2O_4)^{--}$ agit sur la seconde des réactions du schéma (d) en déplaçant l'équilibre vers la gauche et en augmentant la vitesse k_2 , mais n'a pas d'effet direct (*) sur la vitesse k_1 (**). Le mécanisme (c) reste également possible, à condition d'admettre que le temps nécessaire à la transposition est bref devant l'intervalle qui sépare deux chocs efficaces qui reconstituent l'ion primitif. On ne saurait donc, sur les bases précédentes, rejeter absolument la théorie du changement de structure intermédiaire. Mais Johnson a donné un argument important en faveur de la théorie des changements intramoléculaires : la racémisation de $[CrOx_3]K_3$ se produit même pour le sel solide; les expériences montrent, de plus, que les deux molécules d'eau (voir page 740) que contient le complexe cristallisé jouent sûrement un rôle dans le phénomène.

La racémisation a été également étudiée dans la série des complexes dont la formule générale est $[MA_2ab]$. Dans cette série, la diminution du pouvoir rotatoire prend une allure très variable selon le composé étudié. On a pu montrer récemment (124) que les apparences observées sont dues, dans plusieurs cas, à l'existence successive de deux réactions : d'abord une aquation, qui donne naissance à un composé actif et s'accompagne, par suite, d'une mutarotation; ensuite, une racémisation du composé aquo. On a, par suite, des raisons pour rejeter une relation directe entre la racémisation et l'aquation, et pour chercher plutôt à rendre compte de la racémisation par la théorie des changements intramoléculaires. Mais on ne possède pas d'arguments positifs en faveur d'un mécanisme déterminé de racémisation.

§ 32. *Réactions de substitution.* — Les réactions de substitution les mieux étudiées concernent les complexes du type $[Men_2ab]$ ou $[Men_2A]$. Les substitutions portent sur les groupes a, b ou A , et l'ensemble $[Men_2]$ demeure.

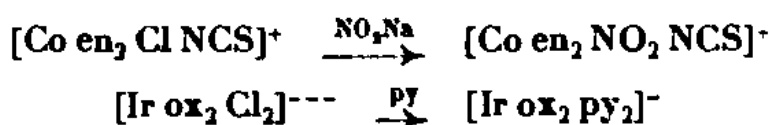
Si le complexe dont on part a la structure *cis* et la configuration d , on peut distinguer trois cas de substitution : $cis\ d \rightarrow cis\ d$; $cis\ d \rightarrow cis\ l$; $cis\ d \rightarrow trans$; de plus, si les deux premiers cas sont également probables, il se formera le *cis* racémique. Si le complexe initial possède la structure *trans* on aura : $trans \rightarrow trans$ ou $trans \rightarrow cis$; ce composé *cis* sera nécessairement racémique dans le

(*) On observe un effet de sel, qui donne un accroissement à la vitesse de racémisation.

(**) k_1 et k_2 sont les vitesses des transformations inverses, à l'équilibre.

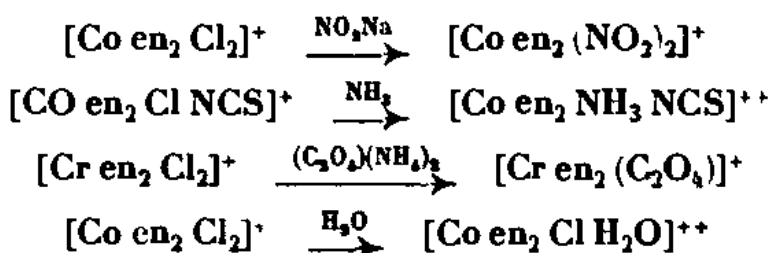
cas où l'on opère sur un grand nombre de molécules et où le groupe substituant n'est pas lui-même dissymétrique.

1° *trans* → *trans* : C'est un type de substitution considéré comme normal. On en connaît quelques exemples, comme :

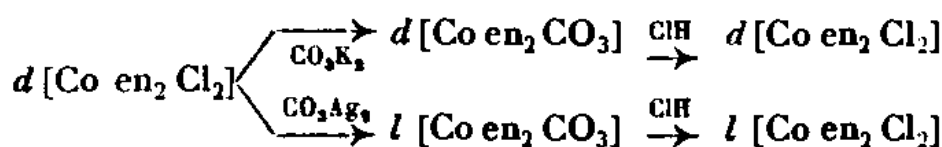


Ce cas ne présente pas de difficultés apparentes d'explication, ni d'ailleurs un grand intérêt.

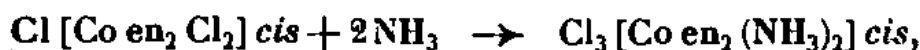
2° *cis d* → *cis d* : Autre substitution normale : la configuration absolue du complexe initial est la même que celle du produit de la réaction. Pour savoir dans chaque cas particulier s'il en est ainsi, il faut pouvoir reconnaître ou au moins comparer les configurations. Nous avons étudié précédemment les méthodes utilisées à cette fin (page 767). Indiquons que la règle des solubilités et celle du dichroïsme circulaire s'accordent pour rendre probable que les réactions suivantes se produisent sans changement de configuration :



3°. *cis d* → *cis l*. C'est le cas de l'inversion de Walden (voir page 769). Voici la réaction découverte par Bailar et Auten (5), et confirmée ensuite (119) :



D'après la règle du dichroïsme, nous supposons que c'est la réaction faite avec CO_3K_2 qui se produit sans changement de configuration. L'étude plus détaillée des phénomènes d'inversion montre d'ailleurs qu'ils dépendent de facteurs multiples. Ainsi, dans la réaction précédente, si l'on utilise une faible quantité de CO_3Ag_2 , on obtient le sel carbonato *d*. L'étude de la réaction :



montre que le sel dichloro dextrogyre ($\lambda = 589$) donne le sel diaminé lévogyre ($\lambda = 527$) à une température inférieure à -33°C ; et le sel dextrogyre entre $+25^\circ$ et $+80^\circ \text{C}$ (6).

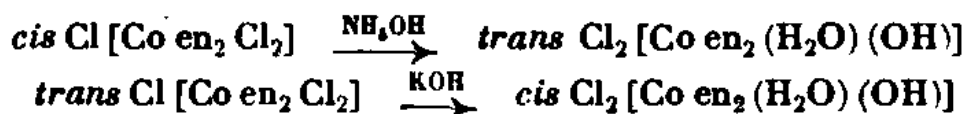
Bailar a voulu appliquer à ce dernier cas une théorie de l'inversion de Walden faite pour la chimie organique. Chaque substitution serait accompagnée d'une inversion, de sorte qu'en supposant que,

dans la réaction précédente, les deux atomes de chlore sont remplacés successivement, et par le même mécanisme, le produit final devrait avoir la même configuration que le produit initial : la variation de température produirait donc une modification du mécanisme de la substitution. Bergmann (8) a signalé que la théorie invoquée par Bailar ne s'applique pas au cas étudié. Nous avons d'ailleurs vu précédemment que de nombreuses substitutions se font sans changement de configuration ; d'après la règle du dichroïsme, nous ajouterons la suivante :



qui est très analogue à l'un des stades de la réaction de Bailar. Au total, les recherches sur l'inversion de Walden sont à leurs débuts. La sensibilité du phénomène aux conditions expérimentales n'en facilite pas l'étude. L'inversion est souvent compliquée de racémisation, de transformation *cis* $\rightarrow$ *trans*... Il convient toujours, dans ces études, de mesurer la rotation des produits pour toute une série de longueurs d'onde, car c'est la dispersion rotatoire, non le pouvoir rotatoire qui caractérise, on le sait (43), l'espèce chimique active.

4° *Cis* $\rightarrow$ *trans* ou *trans* $\rightarrow$ *cis*. Ce cas se rencontre fréquemment. On trouvera un tableau des principaux exemples connus dans un mémoire de Werner (190) et dans un article d'ensemble de Bailar (4). Les résultats de Werner ont été souvent confirmés, sans que la question ait fait des progrès sensibles. Voici deux exemples de ces réactions d'apparence déconcertante :

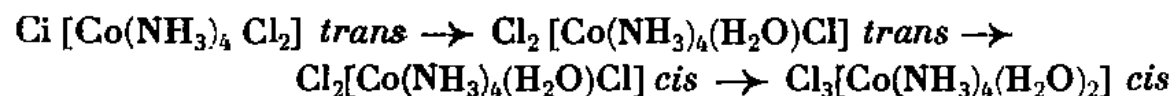


On ne connaît actuellement aucune relation générale entre la nature des substituants et la structure du produit final ; tout au plus semble-t-il que l'introduction de H_2O ou de NH_3 dans un ion $[\text{Co en}_2 \text{ab}]$ *cis* ou *trans* donne le plus souvent un composé *cis*.

§ 33. *Etudes de cinétique*. — On n'a guère étudié la cinétique des réactions de substitution que dans le cas de l'aquation. Ces études ont surtout été faites pour déterminer l'ordre de la réaction ; elles présentent cependant un intérêt pour la stéréochimie. En étudiant la marche d'une réaction, on peut en effet espérer mettre en évidence certaines formes de transition et relier la mobilité chimique à la structure.

Pour y parvenir, il faut utiliser des méthodes convenables. La plupart des aquations ont été suivies en mesurant la conductibilité (20), le pouvoir de floculation (61, 129), ou en dosant certains éléments (122). Toutes ces méthodes déterminent les variations de la charge ou de la composition des ions complexes ; mais, au point de vue qui nous occupe, il est plus intéressant d'étudier la variation au cours du temps de propriétés qui dépendent de la structure, comme l'activité optique (§ 32, 2° et 3°), ou l'absorption lumi-

nense. Ainsi, d'après Tsuchida (176), l'analyse des courbes d'absorption des solutions met en évidence les étapes suivantes dans l'aquation des sels de dichlorotétramine :



Ni le dosage des ions Cl^- libres, ni les mesures de conductivité n'auraient permis de distinguer la formation du second composé de celle du troisième.

Signalons ici l'étude (82 *bis*) du remplacement de H par D dans des molécules d'amines coordonnées, chez des complexes dissous dans l'eau lourde. (Voir aussi 95 *bis*).

D'autre part, une étude assez complète des vitesses de réaction, peut fournir certains renseignements sur la structure. On sait en effet (voir par exemple 102) que l'on peut exprimer une constante de vitesse en fonction d'une *énergie d'activation* et d'une *constante d'action*, qui indique le nombre de chocs efficaces et dépend de facteurs de structure. La comparaison des vitesses d'aquation des isomères *cis* et *trans* de $\text{Cl}[\text{Co en}_2 \text{Cl}_2]$ a montré (123) que les différences observées sont dues essentiellement à des différences d'énergie d'activation.

§ 34. *Théorie des changements de configuration et de structure.* — Qu'il s'agisse d'isomérisations ou de substitutions, on peut toujours considérer le schéma stéréochimique du complexe et chercher le nombre minimum de déplacements de moindre amplitude qui permet de passer de la structure du composé initial à celle du composé final. Cette recherche a l'intérêt de montrer quelle est la voie la plus simple pour la transformation étudiée. Mais il est clair que ce n'est pas nécessairement par cette voie que se produit la transformation réelle, et qu'en tout cas il faut déterminer la raison des déplacements supposés.

C'est ainsi que la théorie de racémisation par changements intramoléculaires peut être schématisée simplement, dans le cas (49) des composés $[\text{M ox}_3]\text{K}_3$ (fig. 28) :

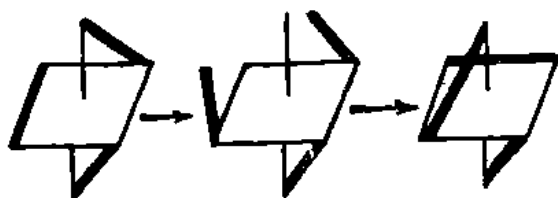


Fig. 28.

et dans celui (124) des composés $[\text{M en}_2 \text{X H}_2\text{O}]$ (fig. 29) (*).

Mais les causes de ces transpositions sont mal connues.

(*) En réalité, il y a, dans ce cas, une réaction plutôt qu'un changement intramoléculaire, car ce n'est sans doute pas la même molécule d'eau qui fait partie de l'ion complexe avant et après le changement de configuration.

Dans les phénomènes de substitution, Werner (190) a montré qu'il était possible d'expliquer les changements de configuration par le raisonnement très général que voici. L'ion complexe exerce

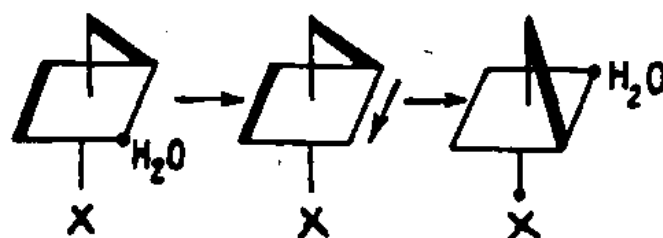


Fig. 29.

une force attractive sur certains atomes, radicaux ou molécules situés dans la seconde sphère. Cette attraction n'aurait pas de direction privilégiée à distance suffisante ou si elle émanait seulement de l'atome central ; mais cela n'est plus vrai au voisinage de l'édifice complexe, à cause des actions exercées par les groupes coordonnés de la première sphère. La résultante de ces actions fixe la place du groupe qui entre dans le complexe, sans égards pour la place occupée précédemment par le groupe expulsé. L'explication que Werner propose (49) pour l'inversion de Walden dérive immédiatement du raisonnement précédent. Dans la réaction : $[MA_2 a b] + c \rightarrow [MA_2 a c] + b$, on conçoit qu'il n'y ait pas d'inversion si les groupes b et c ne se repoussent pas (fig. 30, I) ; sinon, l'inversion se produira (fig. 30, II).

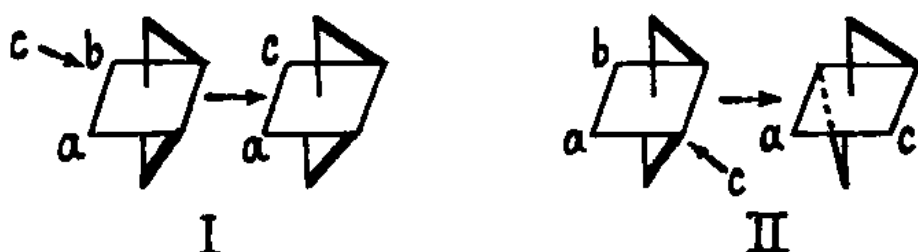
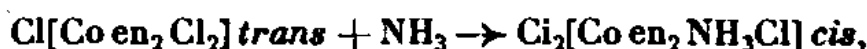


Fig. 30.

Les idées de Werner sur les changements de structure ne paraissent pas avoir été appliquées à l'explication de cas particuliers : c'est que, à l'époque où elles furent émises, elles ne pouvaient recevoir une forme moins vague que celle que nous venons de leur donner. Si l'on cherche à les préciser, on se trouve assez naturellement conduit à adopter le langage de la théorie électrostatique. Il n'y a pas nécessairement contradiction entre cette attitude et celle qui nous a fait adopter la théorie quantique des liaisons homopolaires (voir (7) page 345). Reprenons donc, dans les termes de la théorie électrostatique, l'exemple même de la réaction :



que Werner choisit pour illustrer ses conceptions. A distance suffisante, l'ion $[Co en_2 Cl_2]^+$ agit par sa charge globale positive. La molécule NH_3 , qui possède un moment électrique permanent, est à

la fois attirée par cette charge et orientée de façon à présenter à l'ion son pôle négatif (atome N). A proximité de l'ion complexe, celui-ci n'agit plus comme une charge homogène : les atomes Cl, chargés et polarisés, repoussent tous deux le pôle négatif de NH_3 , qui tend à se placer dans le plan des groupes *en*. On conçoit alors que ce soit l'une des places de coordination 2, 3, 4 ou 5 que NH_3 vienne occuper de préférence (fig. 31) (*).

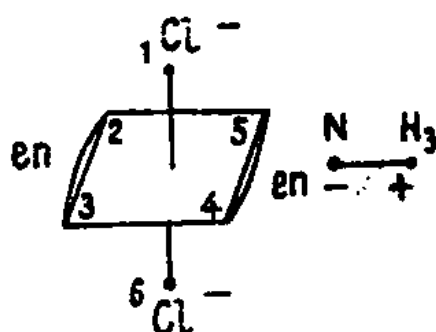
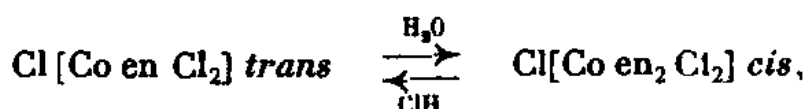


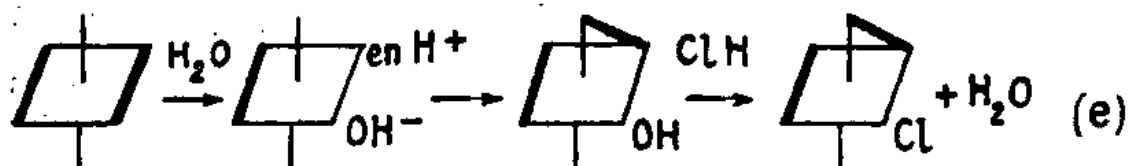
Fig. 31.

Au lieu de faire les raisonnements dynamiques qui précèdent, on peut considérer le complexe une fois constitué, et chercher si la formation privilégiée d'un des isomères n'est pas due à ce que l'énergie potentielle de la structure réalisée est la plus basse possible. Le calcul complet de l'énergie potentielle demanderait la connaissance, que nous n'avons pas, de l'énergie de liaison des divers groupes coordonnés au métal central. Mais nous pouvons supposer que, chez deux isomères de position, l'énergie totale des liaisons est la même, et chercher seulement à exprimer l'énergie potentielle mutuelle des groupes coordonnés, qui, elle, dépend naturellement de leurs positions réciproques. Cette énergie dépend (108) des effets électrostatiques de charges et de dipôles, permanents ou induits, et de l'effet de dispersion. Mais, pour mener à bien les calculs, même simplifiés, on manque actuellement de données sur les potentiels d'ionisation des groupes coordonnés, et surtout sur leurs distances mutuelles. Aussi, les résultats des calculs de ce genre sont-ils incertains (123). Il faut signaler ici une théorie de certains changements de structure, proposée récemment par Drew et Pratt (55), et qui a le mérite de mettre en évidence le rôle certain du solvant ou de réactifs du milieu. Le point difficile à justifier, dans les théories de changements intramoléculaires, est la libération d'une extrémité des groupes dicoordinés. Drew et Pratt supposent que ce groupe s'ionise par fixation d'un ion H^+ , emprunté le plus souvent au solvant. Soit à interpréter la réaction :



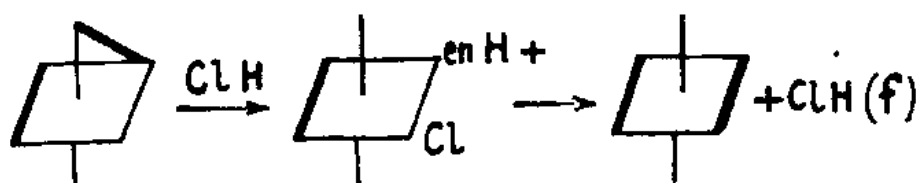
(*) On remarquera l'analogie qualitative que présentent les considérations précédentes avec certains points de la théorie des réactions de substitution étudiées, sur les molécules simples à l'état gazeux, par London, Eyring, etc., (voir 7, §X) et (102).

indiquée précédemment (page 776). On l'écrit, de gauche à droite



Le passage intermédiaire par un complexe hydroxo est plausible.

La même réaction s'écrit, de droite à gauche :



Ce qui donne quelque appui à ce schéma, c'est que l'on peut supposer que le chlorhydrate intermédiaire est celui que Jørgensen a isolé et que l'on écrit d'ordinaire $Cl[Co en_2 Cl_2] + ClH$, sans lui attribuer de formule de structure.

Le schéma (e), si l'on admet que OH^- puisse être finalement remplacé par NH_3 , rend compte de la réaction :



Reste à expliquer pourquoi le groupe *en* reprend plus volontiers la position *trans* en (e) et *cis* en (f), ce que les auteurs ne font pas. On pourrait peut-être invoquer en (e) la répulsion des dipôles ($\bar{en} \hat{H}^+$) ($\bar{OH}^-$), etc...

On voit combien les théories de toutes ces réactions sont encore rudimentaires. La seule considération de l'énergie potentielle des complexes formés est insuffisante : elle ne conviendrait qu'à la formation d'espèces thermodynamiquement stables et l'expérience montre que les réactions de substitution produisent souvent des mélanges d'isomères géométriques; d'autre part, elle ne peut rendre compte ni de la racémisation, ni de l'inversion de Walden. La conception dynamique de Werner doit avoir sa place dans l'explication de ces cas. Souvent il importerait sans doute moins, pour prévoir le résultat d'une réaction, de connaître l'énergie potentielle des molécules formées que l'énergie d'activation (voir § 33) des formes intermédiaires diverses.

CONCLUSIONS.

Les problèmes abordés dans cet exposé présentent deux caractères : ils ont été étudiés récemment, et souvent par des méthodes nouvelles ; ils sont manifestement loin d'être résolus.

Les méthodes chimiques de détermination des structures ou des configurations continuent de jouer un rôle essentiel ; mais leur nombre ne s'est guère accru. Par contre, on a vu l'importance

croissante que prennent dans ces études les méthodes physiques : détermination du spectre d'absorption, du spectre Raman ; mesures de pouvoir rotatoire, de dichroïsme circulaire, de moments électriques et magnétiques ; analyse des structures cristallines par les rayons X.

Ces méthodes, lorsqu'on emploie simultanément plusieurs d'entre elles et que leurs résultats s'accordent, rendent parfois très probables certaines structures. Lorsqu'il existe des divergences, elles contraignent à préciser et à affiner les représentations stéréochimiques, et à réfléchir plus exactement sur les questions de symétrie. Inversement, l'étude des complexes pourrait bien révéler des liens théoriques entre certaines propriétés physiques : que l'on songe aux relations entre la couleur et le paramagnétisme des ions des séries de transition.

Le progrès réalisé dans ces dernières années par la stéréochimie des complexes ne vient ni de la découverte de faits nouveaux d'une importance exceptionnelle, comme l'avait été l'isomérisation optique, par exemple ; ni de l'invention d'un grand principe de classification, comme la systématique de Werner. Ce progrès consiste plutôt en un perfectionnement et un approfondissement des données acquises. J'aurais voulu montrer qu'il n'en est pas moins réel.

Je prie M. le professeur M. Delépine, membre de l'Institut, qui a beaucoup encouragé la rédaction et la publication de ce travail, de croire à ma gratitude. Sur bien des points de cet exposé, j'ai eu l'avantage de profiter de discussions ou de conseils, dont je remercie M. E. Bauer, M. J. Wyart, M. J. Guéron.

Je tiens enfin à remercier ici M. Freundler, directeur de la Fondation Le Bel, qui a bien voulu mettre à la disposition de la Société Chimique une subvention destinée à l'impression de cet exposé.

Appendice 1. — Nomenclature.

§ 35. Le pouvoir de former des complexes robustes est l'apanage de certains éléments métalliques. Dans l'assemblage qui constitue la molécule ou l'ion complexe, on rencontre souvent un seul atome de ces éléments, dit *atome central*, ou encore noyau du complexe.

Il peut exister des complexes à plusieurs noyaux. L'atome central est lié directement, soit à des atomes ou à des radicaux d'électrovalence variable, par des liaisons de *valence principale* ; soit à des molécules neutres par des liaisons de *valence secondaire*.

Le nombre d'atomes, radicaux et molécules unis à l'atome central est le *nombre de coordination* ou *coordinence* de cet atome. Dans tous les complexes que forme un métal donné (dans un état donné de valence électrolytique), la coordinence de ce métal est constante. Les groupes *coordinés* à l'atome central sont situés dans la *première sphère* de cet atome. Les liaisons de valence principales et secondaires ne sont pas ionisables ; l'ensemble de l'atome central et des groupes de la première sphère constitue l'édifice complexe. S'il est électriquement neutre, c'est une molécule complexe ; s'il possède une électrovalence, c'est un ion complexe. Les

ions qui sont alors associés à l'ion complexe pour former une molécule neutre lui sont reliés par des liaisons ionisables : on ne les représente pas en relation directe avec l'atome central, et on dit qu'ils sont situés dans la *seconde sphère* de cet atome.

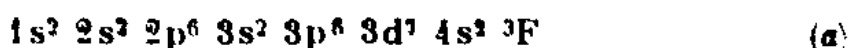
Appendice 2. — Théorie quantique des valences dirigées.

§ 36. On trouvera en (7, 39, 67) des détails sur la constitution électronique des atomes. Rappelons que les électrons d'un atome sont répartis en couches, caractérisées chacune par un *nombre quantique principal* n ($n = 1, 2, 3, \dots$), qui est en relation avec les dimensions des orbites dans le modèle de Bohr. Les couches se divisent en sous-couches (ou sous-groupes) auxquelles on attribue un *nombre quantique secondaire* l (dont les diverses valeurs sont souvent désignées par les lettres $s, p, d, f, \dots$). l est le module d'un vecteur $\vec{l}$ qui représente le moment d'impulsion de l'électron sur son orbite. Les sous-couches sont elles-mêmes divisées en cases quantiques, selon les valeurs d'un *nombre quantique magnétique* m_l , dont on verra la signification dans l'appendice 3. De plus, l'électron pivote sur lui-même, et le moment d'impulsion qui correspond à ce mouvement est représenté par un vecteur $\vec{s}$, dont le module s , ou *nombre quantique de spin*, ne peut prendre que les deux valeurs $\pm \frac{1}{2}$.

A chaque case quantique sont donc attachés trois nombres : n, l, m_l .

Le principe de Pauli (39, 18° et 7, § V) pose qu'il ne peut exister dans un atome deux électrons définis par les quatre mêmes nombres quantiques. Il s'ensuit que chaque case quantique peut contenir au plus deux électrons, dont les spins sont opposés.

Une couche d'ordre n ne peut contenir que n sous-couches. Une sous-couche (n, l) ne peut renfermer que $2l + 1$ cases quantiques, soit une case pour une sous-couche d'ordre s ($l = 0$), trois pour une sous-couche p ($l = 1$), etc... Nous donnerons alors du principe de Pauli la représentation schématique suivante : chaque case quantique est figurée par un carré ; les carrés contigus forment une sous-couche dont on inscrit le nombre n et la lettre l ; dans chaque carré, on trouvera au plus deux électrons, dont les spins opposés seront représentés par deux flèches de sens contraires. Par exemple, la configuration électronique de l'atome de cobalt dans l'état normal est décrite par la formule :



ce qui signifie que l'atome contient 2 électrons $1s$, ..., 7 électrons $3d$ et 2 électrons $4s$ (Cf. 7, § XII). Les cases quantiques des sous-groupes les plus extérieurs seront représentées de la façon suivante (fig. 32, I). Pour l'atome ionisé Co^{++} , qui a perdu ses électrons $4s$ et un électron $3d$, on aura le schéma (fig. 32, II). Ces

schémas ne sont pas déterminés sans ambiguïté : le logement des deux électrons $4s$ ne peut évidemment se faire que d'une manière ;

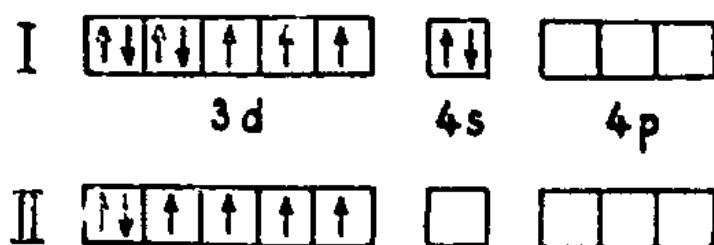


Fig. 32.

mais il est clair que l'on pourrait répartir les sept électrons $3d$ dans quatre cases quantiques seulement, en ne laissant qu'un électron célibataire. Pour lever l'indétermination, on utilise le postulat suivant : dans l'état normal d'un atome, le nombre d'électrons célibataires est aussi grand que possible.

Cela posé, London conçoit essentiellement la formation d'une liaison de covalence comme l'occupation d'une même case quantique par deux électrons de spins opposés, fournis chacun par l'un des deux atomes entrant en combinaison. La valence (homopolaire) d'un atome est donc mesurée par le nombre de ses électrons célibataires. Ces conceptions précisent beaucoup celles de Lewis.

§ 37. Pour aller plus loin, demandons-nous quel va être le mécanisme de la formation des covalences dirigées (7, § XIII). C'est ici qu'il faut modifier la représentation atomique de Bohr, et faire intervenir les conceptions de la mécanique ondulatoire. On sait (39, 13°) que l'amplitude de l'onde de Broglie associé à l'électron en mouvement est, dans chaque état stationnaire de l'atome, une fonction des coordonnées de l'électron et des trois nombres n, l, m . Ainsi, à chaque case quantique définie précédemment, correspond une fonction d'onde ψ . Les deux électrons qui sont définis par une même fonction ψ doivent avoir leurs spins opposés. D'après le principe de Pauli, c'est la combinaison des fonctions ψ de 2 électrons célibataires de spins opposés appartenant à deux atomes, qui forme la liaison.

Les coordonnées d'un électron sont définies dans l'espace par sa distance r au noyau (situé à l'origine des coordonnées), et par les angles θ et φ (fig. 33). La dépendance de la fonction d'ondes ψ

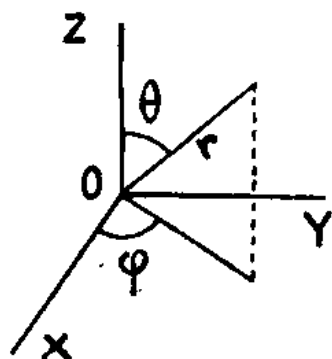


Fig. 33.

envers θ et φ (abstraction faite de sa variation avec r) définit la symétrie spatiale de ψ , que l'on peut représenter par une surface. Cette symétrie est très différente selon la valeur de l . A toute sous-couche s correspond une fonction d'onde ψ_s qui possède une symétrie sphérique. A l'état p correspondent trois valeurs différentes de ψ_p , selon les trois valeurs que prend le quantique m_l dans les trois cases quantiques de la sous-couche p . De même, l'état d est défini par cinq fonctions ψ_d différentes. La symétrie des fonctions ψ_p et ψ_d n'est plus sphérique; on trouvera l'image de leurs surfaces représentatives en (140).

Reprenons, du point de vue de la mécanique ondulatoire, l'exemple de l'atome de cobalt cité plus haut. Nous supposerons d'abord cet atome seul dans l'espace isotrope. La représentation classique de Bohr doit être modifiée, car on renonce à la conception de l'électron individualisé (7, § XII). 1° On ne peut dire que telle fonction ψ se rapporte à tel électron, mais seulement que la fonction d'ondes Ψ de l'atome résulte de la combinaison de 2 fonctions 1 s , ... 7 fonctions 3 d , etc... (d'après la formule électronique [a]); 2° de plus, dans un atome isolé, les fonctions d'ondes correspondant à une même sous-couche électronique, par exemple les trois fonctions ψ_p , donnent la même valeur à la constante d'énergie de l'équation de Schrödinger; en d'autres termes, l'état p est triplement dégénéré. Ainsi, pour l'atome de cobalt isolé, qui possède 3 électrons célibataires 3 d , on peut seulement caractériser sa valence homopolaire par une superposition indéterminée de trois fonctions ψ_{3d} . La valence d'un atome isolé est donc une quantité arithmétiquement définie, mais qui ne possède pas le caractère d'une grandeur dirigée.

Rendons maintenant anisotrope l'espace qui entoure l'atome considéré, par exemple en approchant un autre atome. Les forces électriques exercées par le second atome sur le premier perturbent le système dégénéré que celui-ci constitue. On sait que le premier effet de cette perturbation est de faire cesser la dégénérescence. Les fonctions ψ_{3d} se séparent; mais toute combinaison linéaire des fonctions ψ_{3d} libres représente aussi bien l'état 3 d de l'atome. Pour lever l'indétermination, Pauling introduit un nouveau postulat : la liaison de deux atomes tend à se former dans la direction où les fonctions d'ondes qui interviennent dans la liaison ont leur plus grande valeur. On cherchera donc, parmi les q combinaisons linéaires des q fonctions primitives, celle qui donne les maxima les plus marqués en fonction de θ et de φ . Si l'on se rappelle que le carré $|\psi|^2$ de l'amplitude de la fonction d'onde en un point de l'espace mesure la probabilité d'y trouver l'électron correspondant (7, § VI), on voit que le postulat précédent ne fait que donner une forme précise à l'idée que la liaison homopolaire résulte de l'union de deux électrons.

La recherche de la combinaison linéaire la plus avantageuse se ramène à un problème d'algèbre. On peut d'ailleurs faire intervenir dans ces combinaisons des fonctions ψ appartenant à des sous-couches différentes; cela est possible lorsque l'énergie de ces diverses fonctions est peu différente (voir 7, § XIII sur l'exemple

du carbone). Or, c'est justement le cas pour les fonctions $n d$, $(n + 1) s$, $(n + 1) p$ relatives aux couches extérieures n des éléments des groupes de transition (7, § XV).

Voici les résultats auxquels parvient Pauling par la méthode précédente. Si l'atome métallique possède une fonction s et trois fonctions p libres, il peut former quatre liaisons homopolaires équivalentes, dirigées vers les sommets d'un tétraèdre. Avec une fonction s , trois fonctions p , et une fonction d , on peut former une combinaison linéaire dans laquelle l'une des fonctions d'onde, très faible dans tout l'espace, n'interviendra pratiquement pas dans la formation d'une liaison; les quatre autres fonctions possèdent chacune un maximum accentué; la valeur de ces maxima est la même, et ils sont dirigés suivant chacun des sommets d'un carré. Avec une fonction s , trois fonctions p et deux fonctions d , on peut former une combinaison linéaire qui présente 6 maxima équivalents, dirigés suivant les sommets d'un octaèdre régulier. Avec une fonction s , trois fonctions p et trois fonctions d , on peut former quatre liaisons dirigées vers les sommets d'un tétraèdre. Enfin, d'après Van Vleck (181 bis), l'indice de coordination 8 ne peut exister que chez les atomes ou les ions, qui possèdent des fonctions s , p , d et f libres.

Ainsi, en présence d'un atome ou d'une molécule capable de le perturber, l'atome considéré peut former des liaisons dirigées, dont le nombre et la disposition dans l'espace dépendent de sa structure électronique.

Appendice 3. — Propriétés magnétiques des ions.

§ 38. On sait, depuis Ampère, assimiler les actions magnétiques d'un doublet aimanté à celles d'un petit courant fermé, qui peut être en particulier un courant de convection. On a donc cherché l'explication des propriétés magnétiques des atomes dans l'existence d'un moment magnétique produit par les électrons en mouvement sur des trajectoires fermées. Au mouvement de l'électron sur son orbite, et au moment d'impulsion $\vec{l}$ correspondant (cf. page 786), est lié un moment magnétique orbital :

$$\mu_l = \frac{e}{m_0} \frac{h}{4\pi} \sqrt{l(l+1)} \quad (*)$$

De même, au spin de l'électron et au moment d'impulsion $\vec{s}$ correspondant, se rattache le moment magnétique de spin :

$$\mu_s = \frac{e}{m_0} \frac{h}{4\pi} \sqrt{s(s+1)} \quad (s = 1/2)$$

La quantité $\frac{e}{m_0} \frac{h}{4\pi}$, qui constitue l'unité de moment magnétique de l'atome, est le magnéton de Bohr.

(*) Dans cette formule, valable en u. é. m., e et m_0 sont la charge et la masse de l'électron, h la constante de Planck.

Les vecteurs $\vec{l}$ et $\vec{s}$ ont une résultante $\vec{j}$, qui représente le moment d'impulsion total de l'électron. A $\vec{j}$ correspond un moment total μ_j . Si l'électron considéré est placé dans un champ magnétique faible, la projection de $\vec{j}$ sur la direction du champ est caractérisée par un nombre m , le nombre quantique magnétique (39, p. 1042). Si l'électron est placé dans un champ magnétique intense, on doit considérer (39, p. 1049) que les vecteurs $\vec{s}$ et $\vec{l}$ sont quantifiés indépendamment l'un de l'autre; leurs projections respectives sur la direction du champ sont déterminées par le nombre quantique magnétique de spin m_s , et le nombre quantique magnétique orbital m_l , dont on parlé plus haut (cf. page 786). Si l'on considère maintenant un atome qui possède plusieurs électrons, les vecteurs $\vec{s}$ correspondant à tous les électrons ont une résultante $\vec{S}$, moment de spin résultant, et les vecteurs $\vec{l}$ une résultante $\vec{L}$, moment orbital résultant. On a, le plus souvent, $\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$ (fig. 34).

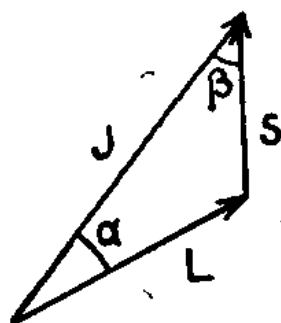


Fig. 34.

C'est le couplage de Russel et Saunders. Ce qui vient d'être dit sur la combinaison des moments d'impulsion électroniques est vrai des moments magnétiques correspondants, qui leur sont proportionnels. Ainsi, le moment magnétique de l'atome lié au moment d'impulsion total $\vec{J}$ a pour valeur (fig. 34) :

$$\mathcal{M}_J = \frac{e}{m_e} \frac{h}{4\pi} [\cos \alpha + 2 S \cos \beta] = \frac{e}{m_e} \frac{h}{4\pi} g \sqrt{J(J+1)} \quad (1)$$

g étant le facteur de Landé (39, p. 1046).

On démontre (39, p. 1077) que la part apportée à la somme vectorielle $\vec{S}$ par les deux électrons d'une même case quantique, est nulle; et que la contribution fournie aux sommes $\vec{S}$, $\vec{L}$, $\vec{J}$, par les électrons d'une sous-couche électronique complète, est nulle. Il résulte de ces propriétés importantes, que l'existence d'un moment magnétique permanent (paramagnétisme) est liée dans l'atome à la présence de groupes électroniques incomplets.

§ 39. Les mesures magnétiques dont nous étudions les résultats

ont été faites sur des milieux qui contiennent un très grand nombre d'atomes ou d'ions. Les propriétés magnétiques moyennes de tels milieux peuvent être différentes selon le cas.

a) Supposons que les moments atomiques soient rigides, c'est-à-dire que les actions mutuelles des éléments du milieu soient négligeables. Dans ce cas, on doit observer un moment magnétique déterminé par l'orientation du moment $\mathcal{M}_J$ dans le champ extérieur, et dont la valeur, en magnétons de Bohr, est :

$$\mathcal{M}_J = g \sqrt{J(J+1)} \quad (1')$$

Un cas de ce genre se rencontre si les électrons qui interviennent dans les propriétés magnétiques de l'atome sont situés dans les couches profondes. Un exemple est donné par les terres rares (39, p. 1123).

b) Supposons que les moments d'orbite et de spin, par suite des actions atomiques mutuelles, cessent d'être couplés entre eux et s'orientent indépendamment l'un de l'autre dans le champ extérieur. On doit alors observer un moment magnétique donné, en magnétons de Bohr, par la formule de van Vleck :

$$\mathcal{M} = \sqrt{L(L+1) + 4S(S+1)} \quad (2)$$

c) Les formules précédentes, appliquées aux éléments des séries de transition conduisent à des nombres calculés en discordance avec les nombres expérimentaux.

L'échec de la formule (1') ne doit pas étonner, car cette fois, les électrons intéressés sont situés dans les couches superficielles des atomes. Pour rétablir l'accord de la formule (2) avec l'expérience, on a cherché à la modifier. Remarquant que les mesures magnétiques ont été faites sur des sels solides ou des solutions, on suppose que les actions mutuelles des molécules ou des ions du milieu étudié sont assez fortes pour empêcher les moments orbitaux de s'orienter dans le champ magnétique extérieur (on trouvera une discussion détaillée de cet effet encore mal expliqué dans [181] p. 286); seuls interviennent alors les moments de spins, qui s'orientent, de plus, indépendamment les uns des autres, et le moment total est donné par la formule de Sommerfeld-Bose :

$$\mathcal{M} = \sqrt{4S(S+1)} \quad (3)$$

qui est justifiée par sa réussite. Remarquons que la même formule s'appliquerait en toute rigueur si l'atome ne comprenait que des électrons à l'état spectroscopique désigné par s , car le nombre quantique l est nul pour les électrons de cette sorte.

Le calcul théorique d'un moment magnétique par cette dernière formule est très simple. Comme le quantique s ne peut prendre que la valeur $\frac{1}{2}$, et que seuls interviennent dans l'expression de S les électrons non appariés, on a évidemment :

$$\mathcal{M} = 2 \sqrt{\frac{n}{2} \left(\frac{n}{2} + 1 \right)} \quad (4)$$

n étant le nombre d'électrons célibataires. On voit sur cette formule que $\mathcal{M} = 0$ dans le cas où l'atome ne comprend que des sous-groupes électroniques complets, car alors $n = 0$; il en serait d'ailleurs de même si l'atome ne contenait que des cases quantiques complètes, sans que l'ensemble de ces cases constitue nécessairement un sous-groupe complet; mais ce cas n'est pas réalisé dans l'état normal de l'atome, puisque le nombre d'électrons célibataires est alors aussi grand que le permet le principe de Pauli (cf. page 787).

§ 40. Considérons maintenant, non plus les atomes, mais les ions qui leur correspondent. On sait que, pour la plupart des éléments, la formation de l'ion du type le plus fréquent correspond à la perte ou au gain d'un nombre d'électrons tel que leur couche électronique qui devient extérieure constitue un groupe complet analogue à celui d'un gaz rare. On comprend que les ions formés par ce mécanisme soient diamagnétiques. Mais dans les séries d'éléments de transition, la formation de cations par perte des électrons superficiels de la sous-couche $n s$ (et, éventuellement, de quelques-uns des électrons de la sous-couche $(n-1) d$, dont la liaison avec le noyau n'est guère plus robuste) laisse à nu le sous-groupe $(n-1) d$ qui, on le sait, est incomplet: les ions des éléments de transition sont donc le plus souvent paramagnétiques.

Le tableau II donne la répartition électronique des ions de la famille du fer; seuls sont paramagnétiques les ions dont on a encadré la sous-couche d incomplète. On voit que le paramagnétisme dépend de l'électrovalence de l'ion formé par un élément donné: Cu^+ est diamagnétique, Cu^{++} est paramagnétique. Le calcul de la valeur du moment $\mathcal{M}$ de l'ion par la formule (4) est donné dans la 8^e colonne du tableau. Par exemple, pour les ions Fe_2 ou Co_3 , le schéma des cases quantiques $3d$ (fig. 31) montre qu'il existe 4 électrons célibataires. D'où: $\mathcal{M} = 2\sqrt{2 \times 3} = 4,90$ magnétons de Bohr.

TABLEAU II.

Ions			Répartition électronique pour la famille du fer			Etat normal pour la famille du fer	$\mathcal{M}$		
Famille du fer	Famille du palladium	Famille du platine	3s	3p	3d		Ion ou tétraèdre	Carré	Octaèdre
$\text{K}_1\text{Ca}_2\text{Sc}_3\text{Ti}_4$	$\text{Rb}_1\text{Sr}_2\text{Y}_3$	Cs_1Ca_2	2	6	0	$^1\text{S}_0$	0	0	0
Ti_2V_4	Nb_4Mo_5	W_5	2	6	1	$^2\text{D}_{3/2}$	1,73	1,73	1,73
V_3	Mo_4Ru_6	W_4Os_6	2	6	2	$^3\text{F}_2$	2,83	2,83	2,83
V_1Cr_3	Mo_3	Os_3	2	6	3	$^4\text{F}_{3/2}$	3,88	3,88	3,88
Cr_2Mn_3	Mo_2Ru_4	Os_2	2	6	4	$^5\text{D}_0$	4,90	4,90	2,83
Mn_3Fe_2	Ru_3	Os_3Ir_4	2	6	5	$^6\text{S}_{5/2}$	5,91	3,88	1,73
Fe_2Co_3	$\text{Ru}_2\text{Rh}_3\text{Pd}_4$	Ir_3Pt_4	2	6	6	$^5\text{D}_4$	4,90	2,83	0
Co_2	Rh_2		2	6	7	$^4\text{F}_{9/2}$	3,88	1,73	
Ni_2	Rh_1Pd_3	Pt_2Au_3	2	6	8	$^3\text{F}_4$	2,83	0	
Cu_2	Ag_3		2	6	9	$^3\text{D}_{5/2}$	1,73		
Cu_1Zn_2	Ag_1Cd_3	Au_1Hg_2	2	6	10	S_0	0		

Appendice 4. Sur l'effet Raman.

§ 41. Les raies Raman que l'on observe le plus ordinairement forment le spectre Raman de vibration. Chacune de ces raies est due à une vibration de fréquence donnée des atomes dans la molécule (44, 182 bis).

En principe, tous les atomes de la molécule participent à chacune de ces vibrations, appelées *vibrations normales* de la molécule.

En pratique, il est souvent possible d'attribuer certaines raies Raman aux vibrations de certains atomes par rapport au reste de la molécule, ou aux vibrations internes de certains radicaux.

Ce fait est dû essentiellement aux différences de masse qui peuvent exister entre les atomes de la molécule. L'expérience l'a établi, par comparaison entre les spectres Raman de composés analogues ou des termes homologues d'une série.

1° Pour que l'on puisse définir un état vibratoire des atomes d'une molécule, il faut que le système mécanique formé par les noyaux atomiques possède une configuration d'équilibre stable autour de laquelle il effectue de petits mouvements. Il est évident que si la liaison chimique qui unit les deux atomes d'une molécule binaire vient à se rompre, le spectre Raman de vibration disparaîtra : c'est le cas pour ClNa , par exemple, qui est ionisé en solution. Au contraire, les raies Raman apparaîtront dans les circonstances où la liaison entre les atomes sera respectée; en particulier, ce sera le cas pour les liaisons homopolaires des composés en solution.

Mais la distinction qui semble s'établir ainsi entre les liaisons ioniques et liaisons homopolaires n'est pas absolue. La proposition : que les liaisons ioniques ne produisent pas de fréquences Raman, n'est, en effet, exacte, que si les deux atomes qu'elles unissent sont assez éloignés l'un de l'autre dans les conditions d'étude. La théorie classique montre que les raies Raman de vibration sont dues essentiellement aux variations de la polarisabilité des couches électroniques avec la distance des noyaux atomiques (170).

Si les atomes sont suffisamment séparés par la dissociation électrolytique pour que leurs enveloppes électroniques ne soient pas sensiblement déformées, l'effet Raman ne se produira pas; il pourra apparaître si les enveloppes électroniques sont assez déformées pour se recouvrir partiellement. Mais dans les idées de Fajans, une telle déformation accompagne précisément le passage de la liaison ionique idéale à la liaison homopolaire (42) (fig. 35);

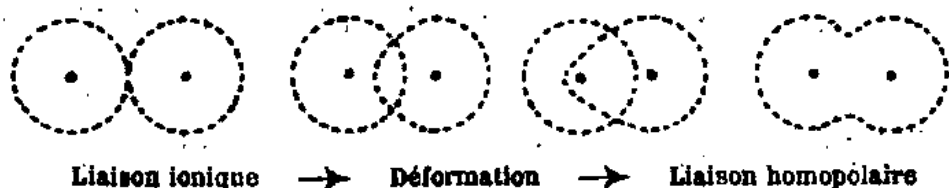


Fig. 35.

2° L'effet Raman peut fournir des renseignements d'un ordre tout différent des précédents, sur la structure moléculaire. Considérons

la molécule comme un ensemble d'atomes ponctuels, maintenant par des liaisons homopolaires. En dehors de toute hypothèse sur le mécanisme et sur la force de ces liaisons, il est possible d'obtenir des données sur la symétrie de l'ensemble, en étudiant le nombre et l'état de polarisation des raies Raman. Les vibrations normales d'un ensemble de n oscillateurs ponctuels sont généralement au nombre de $3n - 6$. Dans ces vibrations, les atomes effectuent des mouvements qui ne sont pas quelconques, mais dont la direction et la phase dépendent de la symétrie de l'édifice moléculaire au repos. Nous ne pouvons développer ici la théorie de ces relations, qui demande une étude spéciale. On en trouvera un aperçu en (44), un développement en (22), et un exposé général de Placzek (145), qui contient des tableaux à l'aide desquels on détermine la symétrie des vibrations d'un type quelconque de molécules. Nous donnerons ici quelques résultats obtenus par cette voie, et qui ont une application au cas des complexes. Voir aussi (196).

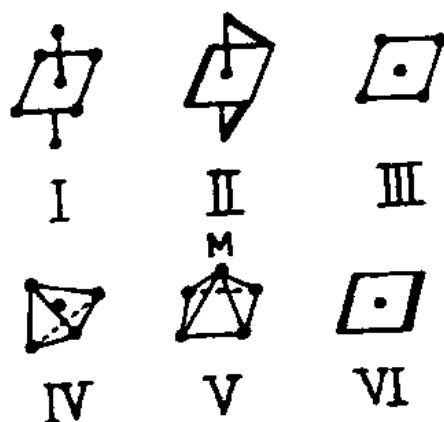


Fig. 36.

Molécule $[Ma_6]$ octaédrique (fig. 36, I). Symétrie O_h . Symétrie de a : C_{4v} . Trois raies Raman, dont deux dépolarisées.

Molécule $[MA_3]$ octaédrique (fig. 36, II). Symétrie D_3 . Symétrie de A : C_{3v} . Trois raies Raman, dont deux dépolarisées.

Molécule $[Ma_4]$ carrée (fig. 36, III). Symétrie D_{4h} . Symétrie de a : C_4 . Trois raies Raman, dont deux dépolarisées.

Molécule $[Ma_4]$ tétraédrique régulière (fig. IV). Symétrie de a : C_{3v} . Quatre raies Raman, dont trois dépolarisées.

Molécule $[Ma_5]$ pyramidale à base carrée (fig. 35, V). Symétrie C_{4v} . Symétrie de a : C_4 . Sept raies Raman, dont cinq dépolarisées.

Molécule $[MA_2]$ plane (fig. 36, VI). Symétrie D_{2h} . Symétrie de A : C_{2v} . Une raie Raman.

Il convient d'insister sur le fait que les résultats précédents ont été établis en supposant que les groupes a et A fonctionnent comme des vibreurs uniques, dont la symétrie propre minima est d'ailleurs variable selon le cas. En réalité, dans les complexes étudiés, a et A ne sont pas, le plus souvent, des atomes, mais des molécules ou des radicaux. On n'a pas, en toute rigueur, le droit de supposer que les atomes qui constituent ces groupes ne participent pas aux vibrations normales. Toutefois, comme on l'a dit plus haut, on pourra, en première approximation, reconnaître, dans le spectre

Raman du complexe, des raies produites par les vibrations internes des groupes coordonnés, et constater l'apparition de raies nouvelles, dues aux vibrations que ces groupes effectuent entre eux on par rapport à l'atome central. Nous les appellerons *raies du complexe*; leur nombre et leurs caractères s'obtiennent par la méthode dont on vient de donner quelques exemples (*):

3° L'étude du spectre Raman devrait toujours être complétée par celle du spectre infra-rouge. Certaines vibrations normales n'entraînent pas, en effet, la production de raies Raman, parce que, pour des raisons de symétrie, ces vibrations ne font pas varier la polarisabilité de la molécule. La raie Raman correspondante est « interdite ». Il se peut que ces mêmes vibrations donnent naissance à une bande d'absorption dans l'infra-rouge, parce que les règles d'interdiction n'y sont pas les mêmes que dans l'effet Raman (44). Malheureusement, en ce qui nous occupe, la grande majorité des complexes minéraux n'est soluble que dans l'eau. Or, dans la partie du spectre infra-rouge où se trouvent vraisemblablement les fréquences des vibrations du complexe (5μ à 30μ), l'absorption propre de l'eau rend impossible l'étude des solutions aqueuses.

Appendice 5. Structure cristalline des complexes.

§ 42. Dans le complexe cristallisé, on ne peut plus, comme en solution, faire abstraction des atomes ou des radicaux situés dans la seconde sphère de l'atome central. La structure du cristal est essentiellement atomique, et les divers atomes d'une molécule chimique forment, avec les atomes congruents, des réseaux partiels dont les actions mutuelles rendent compte de la cohésion du cristal;

1° Peut-on distinguer dans le composé cristallisé un ensemble correspondant à l'ion complexe? Considérant la structure atomique du cristal, certains auteurs ont parfois nié que l'on puisse.

Dans un cristal cubique de $[\text{PtCl}_6]\text{K}_2$, les six atomes Cl sont placés aux sommets d'un octaèdre centré sur l'atome de platine, ce qui s'accorde avec la notion d'ion complexe. Mais, dit Friedel (63): « il y a douze Cl équidistants autour de chaque atome K; si l'on doit, pour Pt, apprécier le nombre de coordination d'après le nombre des atomes Cl qui l'entourent, le nombre de coordination sera donc 12 pour K ». Cette opinion paraîtra singulière aux chimistes; elle confond, en effet, le nombre de coordination avec le nombre d'atomes voisins, et méconnaît que la notion de coordination s'est imposée par l'étude des composés en solution aqueuse. Que l'étude des complexes à l'état cristallisé ne conduise pas, à elle seule, à la systématisation de Werner, on ne doit pas s'en étonner, puisque ce n'est pas ainsi que s'est formée cette doctrine. Mais il ne s'ensuit pas de là que l'étude aux rayons X ne puisse apporter d'importantes vérifications des structures ioniques supposées. Il est possible que Friedel ait surtout voulu indiquer que les liaisons de

(*) On trouvera la recherche complète des vibrations normales des complexes $[\text{MA}_6]\text{ea}$ (196).

coordinnence ne se distinguent pas, dans le composé cristallisé, par des propriétés particulières. Toutefois, l'ion complexe y forme en général un groupement compact (voir page 736).

2° La détermination des structures cristallines au moyen des rayons X comprend plusieurs problèmes d'inégale difficulté.

a) Détermination de la maille et de sa composition atomique.

b) Détermination du groupe de symétrie de la maille.

Ces deux premières opérations se font en mesurant des angles de réflexion. Elles donnent des résultats certains, si l'on a affaire à un cristal bien formé et si la maille ne contient pas d'atomes dont les pouvoirs diffusants soient trop voisins. De la symétrie de la maille, on peut tirer des renseignements sur la symétrie de la molécule complexe, parfois même déterminer complètement cette symétrie, si la maille ne contient qu'une molécule. La comparaison des dimensions de la maille à celles de certains groupements atomiques (cycles par exemple) peut suffire à imposer certaines dispositions à ces groupements, pour des raisons d'encombrement (voir page 751).

c) Distribution des atomes dans la maille. La position de certains atomes (atome central par exemple) est déterminée par des raisons de symétrie. Mais il y a toujours des atomes que ces raisons ne permettent de situer que partiellement, et le nombre de paramètres qu'il faut connaître pour déterminer complètement leurs positions est souvent considérable. Cette partie du problème de la structure s'appuie sur la mesure des intensités réfléchies, qui est plus délicate que la mesure des angles de réflexion.

3° On a parfois tiré des conclusions concernant la forme de la molécule, à partir de certaines propriétés physiques des cristaux. C'est ainsi qu'une forte biréfringence est considérée comme l'indice d'une grande différence dans les dimensions de la molécule suivant deux directions, c'est-à-dire d'une forme aplatie. On a utilisé pour des fins analogues l'étude de l'anisotropie magnétique des cristaux.

4° L'isomorphisme permet évidemment de conclure à l'identité des structures. Un aspect particulier de l'isomorphisme a été utilisé dans la formation des racémiques actifs (voir page 767).

Appendice 6. Spectres d'absorption des complexes.

§ 43. Bien que l'absorption des complexes ait donné lieu à de nombreuses études, nos connaissances sur la structure des spectres et leur relation avec la constitution chimique sont encore purement empiriques et très incomplètes.

Seuls quelques très rares complexes, comme les acétylacétonates, peuvent être vaporisés sans décomposition. On ne peut donc étudier le spectre d'absorption à l'état gazeux. Cette circonstance, jointe au fait que les complexes ne sont solubles, le plus souvent, que dans des solvants polaires, rend impossible l'étude de la structure fine des bandes.

L'étude de l'absorption dans l'infra-rouge des complexes dissous

est pratiquement impossible, à cause de l'absorption propre de l'eau. On a donc étudié l'absorption des solutions dans le spectre visible et ultra-violet. Le spectre d'absorption dans ces régions est un spectre de bandes électronique (*).

Chaque bande isolée expérimentalement correspond en réalité à un *système de bandes*, pour lesquelles le terme électronique est le même. Chaque système comprend plusieurs *bandes* (théoriques), chacune d'elles étant caractérisée par un terme de vibration des atomes ou des groupes du complexe (**). Enfin, chaque bande se décompose en *raies* par suite de la rotation de l'ensemble du complexe. En réalité, on ne distingue jamais cette structure sur le spectre d'absorption des solutions, car les raies de rotation, et même les bandes de vibration, sont élargies et confondues par l'effet Stark dû au champ électrique des molécules du solvant.

§ 44. *Structure générale du spectre d'absorption des complexes.* — Les données expérimentales permettent d'énoncer quelques règles assez générales.

1° Entre 7000 Å et 2500 Å, le spectre des complexes comprend en général trois bandes, souvent bien distinctes, larges d'environ 1000 Å (***). Les deux bandes de plus grande longueur d'onde sont caractérisées par un coefficient d'absorption moléculaire k qui atteint en général 50 à 300, à l'endroit du maximum. La troisième bande est beaucoup plus intense (k de l'ordre de 10^3 à 10^4). On peut donc, en comparant les spectres de complexes différents d'un même type, y distinguer des *bandes correspondantes*.

2° Les trois bandes observées forment trois systèmes de bandes, car la discussion de leurs propriétés (118) montre qu'elles sont dues vraisemblablement à des transitions électroniques différentes.

3° Les deux premières bandes peuvent souvent être convenablement représentées par une formule du type $k = k_m e^{-\beta(\lambda - \lambda_m)^2}$ (λ_m = longueur d'onde du maximum d'absorption dont la valeur est k_m , β = constante), qui représente une courbe en cloche, symétrique en longueurs d'onde (118, 131). Dans d'autres cas, les bandes ne sont plus symétriques, mais on peut, en première approximation, les résoudre en deux bandes, symétriques en longueurs d'onde (118). Il est probable, bien que non prouvé, que ces deux composantes correspondent à des états de vibrations distincts et à une même transition électronique.

§ 45. *Absorption et constitution chimique.* — On a énoncé à ce sujet les règles suivantes :

1° Selon une opinion émise par Lifschitz (107), et par Shibata (164), la position et l'intensité de la première bande, dont la longueur d'onde est la plus grande, seraient essentiellement déterminées par la nature de l'atome central, alors que les constantes de la seconde

(*) On trouvera en (59) par exemple, une étude élémentaire sur la structure des spectres de bandes.

(**) Ces vibrations donnent naissance au spectre Raman et au spectre infra-rouge proche (voir appendice 4).

(***) Nous ne considérons pas ici les *raies* d'absorption trouvées dans le rouge pour certains complexes du chrome (94).

bande le seraient par la nature des groupes coordina. Ces relations ne paraissent pas clairement établies par les mesures mêmes de Lifschitz, et sont en contradiction avec les observations de nombreux auteurs (30, 28).

Il faut admettre aujourd'hui que les deux bandes dépendent à la fois de la nature de l'atome central, de la nature et de la disposition des groupes coordina.

2° En première approximation, l'absorption d'un ion complexe ne dépend pas de la nature des groupes situés dans la seconde sphère. On a cependant pu étudier l'influence de ces groupes, ainsi que des sels ajoutés à la solution (161).

3° L'intensité des bandes d'absorption est en relation avec la présence de certains groupes coordina, tels que NCS , NO_2 .

4° La troisième bande d'absorption, située vers les courtes longueurs d'onde, n'apparaît nettement que chez les complexes dont les groupes coordina renferment deux radicaux négatifs situés en *trans* (176 bis).

5° D'après Sueda (171), la position et l'intensité des deux premières bandes d'absorption seraient essentiellement déterminées par l'influence mutuelle des groupes coordina situés en *trans* l'un par rapport à l'autre. Pour un complexe octaédrique, il existe trois couples de ce genre, à chacun desquels l'auteur attribue une « absorption caractéristique ».

On peut alors tenter de calculer, par additivité, l'absorption d'un complexe de composition et de structure données. Les résultats ne s'appliquent qu'à un domaine spectral étroit; assez bons lorsque l'ion contient un groupe (NO_2) dont l'influence sur l'absorption est dominante, ils deviennent mauvais pour les complexes chlorés. Sueda dit encore que les actions mutuelles entre groupes coordina en *cis* sont négligeables; mais la preuve qu'il donne de cette proposition semble dépendre de la circonstance fortuite, que, dans les spectres d'absorption de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$ et $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{---}$, les bandes correspondantes ont leurs maxima assez rapprochés.

6° Deux complexes dont les groupes coordina sont identiques en nature et en disposition, et qui diffèrent par la nature de l'atome central, présentent, entre les maxima des bandes correspondantes, une différence constante de fréquence. Cette proposition a été établie par comparaison des complexes du cobalt et du chrome, pour la première (30) ou la seconde (28) bande d'absorption. Les mesures de Mead (131) montrent que cette relation n'est pas générale.

7° Chez les complexes d'un métal donné, le remplacement successif de plusieurs groupes coordina par des groupes de nature différente, produit des changements réguliers dans la fréquence des maxima d'absorption. Cette règle a été établie dans le cas de la substitution de H_2O à NH_3 , pour le cobalt, le chrome (30), le nickel (74); dans le cas du remplacement de *en* par *ox*, pour le cobalt et le chrome (131), mais seulement de façon approchée.

8° Si la masse des groupes coordina dans un complexe croît sans que changent beaucoup leur moment électrique, leur valence et la robustesse du complexe formé, l'absorption croît et le maximum se déplace vers les courtes longueurs d'onde. Cette règle a été

établie sur les composés lutéocobaltiques (118, 198) pour la première bande.

9° La première bande des complexes d'un type de structure donnée et d'un métal central donné est d'autant plus déplacée vers les grandes longueurs d'onde que les groupes coordonnés sont plus labiles. Cette règle, proposée par Luther et Nikolopoulos (109), a reçu une vérification étendue dans les séries $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{a}]^{++}$ et $[\text{Coen}_2\text{ab}]^+$ (118). Il est toutefois difficile de préciser ce qu'il faut entendre par « labilité » d'un groupe coordonné : voir (118).

On peut utiliser les règles précédentes pour prévoir la coloration d'un complexe ou sa structure, par interpolation ou par analogie. C'est ainsi que l'on a attribué : une formule *iso* au chlorure xanthochromique (28), une structure *trans* au sel d'Erdemann (171). Mais on ne doit pas oublier que toutes les règles et les régularités numériques qui précèdent manquent de fondement théorique, de rigueur et de généralité : les conclusions que l'on en tire doivent toujours être confirmées par d'autres méthodes.

Appendice 7. L'effet Cotton.

§ 46. La rotation α de la direction d'une vibration de lumière rectiligne que produit une substance active en solution, dépend de la longueur d'onde de la lumière employée : c'est le phénomène de la *dispersion rotatoire*. Pour la plupart des substances incolores, la rotation croît régulièrement du rouge vers le violet, à peu près en raison inverse du carré de la longueur d'onde (loi de Biot). La dispersion rotatoire est alors appelée *normale*.

Si l'on étudie le pouvoir rotatoire jusque dans une région du spectre (visible ou ultra-violet) où la substance active est absorbante, on constate parfois les phénomènes suivants (*fig. 37*, courbe α). La longueur d'onde diminuant, la rotation positive croît plus

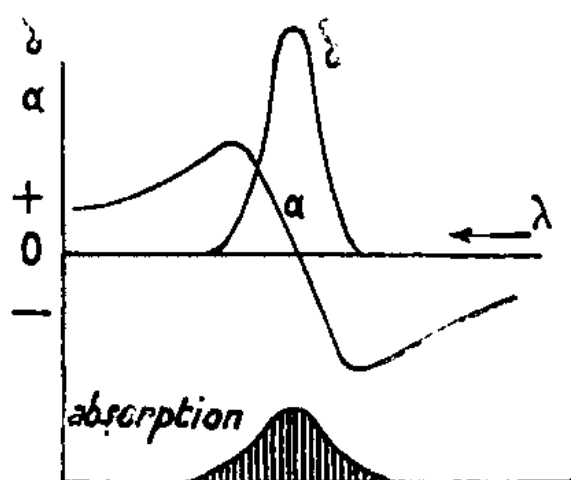


Fig. 87.

vite que ne l'indique la loi de Biot, passe par un maximum, change rapidement de signe, atteint un minimum négatif, et décroît ensuite en valeur absolue. Ce type de dispersion est parfois appelé anormal. Il vaut mieux lui réserver le nom d'*effet Cotton* (31), en conservant

le nom de dispersion anormale aux écarts à la loi de Biot qui se produisent dans une région de transparence de la substance active (121).

Mais l'effet Cotton n'est pas seulement caractérisé par le type précédent de dispersion rotatoire : il apparaît en même temps, dans la région d'absorption, un nouveau phénomène, le *dichroïsme circulaire*. La vibration rectiligne qui tombe sur la substance étudiée, non seulement tourne d'un angle α , mais devient elliptique à la sortie. L'ellipticité δ (fig. 37) passe par un maximum dans la région d'absorption et s'annule en dehors d'elle. On peut attribuer un signe conventionnel à δ , comme à α . Si la courbe $\alpha = f(\lambda)$ possède la forme de la figure 37, δ est nécessairement positif, et on dit que l'effet Cotton est positif. Si l'on prend les symétriques des deux courbes α et δ par rapport à l'axe des longueurs d'onde, la figure obtenue caractérise l'effet Cotton négatif.

§ 47. L'importance de l'effet Cotton est considérable. D'abord en physique, pour la théorie du pouvoir rotatoire. Les valeurs maxima de α et de δ sont reliées théoriquement entre elles : on peut calculer la dispersion rotatoire loin d'une bande d'absorption, si on connaît la grandeur de l'effet Cotton dans cette bande. On peut d'ailleurs rencontrer des phénomènes dus à la superposition des effets de plusieurs bandes. De plus, l'étude du dichroïsme circulaire permet souvent une analyse de la structure des bandes d'absorption. Toutes les bandes d'un composé optiquement actif ne possèdent pas, d'ailleurs, l'effet Cotton, et parfois la dispersion rotatoire est normale dans une région d'absorption. Nous appellerons *bandes actives* celles dans lesquelles existe le dichroïsme circulaire.

D'autre part, l'intérêt de l'effet Cotton dans ses applications à la chimie vient de ses rapports avec la structure. Son existence implique, en effet, entre la dissymétrie moléculaire et les propriétés absorbantes, une relation profonde, mais non pas une corrélation, puisque certaines bandes ne sont pas actives. Le chimiste peut se proposer de chercher quelles doivent être les positions relatives du centre de dissymétrie et du chromophore d'une molécule, ou la nature des liaisons qui les unissent, pour que l'effet Cotton apparaisse (voir p. 765). Inversement, ces relations établies permettront certaines conclusions sur la structure d'une molécule dont on aura mesuré l'effet Cotton.

Biot avait indiqué l'utilité que peuvent présenter pour la chimie les mesures de dispersion rotatoire, et l'on a cité, au cours de cet exposé, plusieurs exemples de cette utilité. Il faut, aujourd'hui, insister sur l'intérêt que présentent les mesures de dichroïsme circulaire, dont l'exécution n'offre guère plus de difficultés que les mesures de pouvoir rotatoire (19, 121).

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) G. ALLARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1930, 47, 1933.
- (2) F. G. ANGELL, H. D. K. DREW et W. WARDLAW, *J. Chem. Soc.*, 1930, p. 349.

- (3) A. E. VAN AARSEN et J. H. de BOER, *Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung*, Leipzig, 1931, Hirzel.
- (4) J. C. BAILAR, *Chemical Reviews*, 1936, 19, 67.
- (5) J. C. BAILAR et W. AUTEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, 56, 774.
- (6) J. C. BAILAR, J. H. HASLAM et E. M. JONES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 2296.
- (7) E. BAUER, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, 1, 293.
- (7 bis) G. M. BENNETT et S. GLASSTONE, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 128.
- (8) E. BERGMANN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 69, 423.
- (9) S. S. BHATTNAGAR et K. N. MATHEUR, *Physical principles and applications of magnetochemistry*, London 1935, Macmillan.
- (10) W. BILTZ, *Z. anorg. Chem.*, 1914, 89, 123.
- (11) W. BILTZ, *Z. anorg. Chem.*, 1923, 130, 93.
- (12) W. BILTZ et H. G. GRIMM, *Z. anorg. Chem.*, 1925, 145, 63.
- (13) M. BORN, *Ann. der Physik.*, 1918, 55, 177; *Proc. Roy. Soc. London*, 4, 1935, 150, 84.
- (14) D. M. BOSE, *Phil. Mag.*, 1928, 5, 1048.
- (15) BOSE et DATTA, *Nature*, 1931, 128, 725.
- (16) H. BRASSEUR, A. de RASSENFOSSÉ et J. PIRARD, *C. R.*, 1934, 198, 1048.
- (16 bis) H. BRASSEUR et A. de RASSENFOSSÉ, *Mémoires de l'Académie Royale de Belgique*, 1937, t. 16.
- (17) G. BRIDG, *Z. angew. Chem.*, 1923, 36, 456.
- (18) G. BRUHAT, *Traité de Polarimétrie*, Paris 1930, Revue d'optique.
- (19) G. BRUHAT, *Bull. Soc. Chim.*, 1930, 47, 251.
- (20) J. BRÜLL, *C. R.*, 1936, 202, 1584; 1937, 204, 349.
- (21) W. R. BUCKNALL et W. WARDLAW, *J. Chem. Soc.*, 1923, p. 2739.
- (21 bis) W. R. BUCKNALL et W. WARDLAW, *J. Chem. Soc.*, 1927, 2981.
- (22) J. CABANNES, *Ann. Physique*, 1932, 18, 322.
- (23) B. CARRERA, in: *Activation et structure des molécules*, Paris, 1928, P. U. F.
- (24) L. CAMBI et A. CAGNASSO, *Atti Lincei*, 1934, 19, 458.
- (25) H. J. CAVELL et S. SCODEN, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 621.
- (26) R. CHARONNAT, *Ann. Chim.*, 1931, 16, 149.
- (27) M. CHATELET, *J. Chim. Phys.*, 1936, 33, 313.
- (28) M^{me} CHATELET-LAVOLLAY, *C. R.*, 1931, 193, 30.
- (29) J. A. CHRIBILANSEN et R. W. ASMUSSEN, *Kgl. Danske Videnskab.*, 1935, t. 13.
- (30) R. COLMAR et F. SCHWARTZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, 54, 3204.
- (31) A. COTTON, *Ann. Chim. Physique* (7), 1896, 8, 347.
- (32) E. G. COX et G. H. PRESTON, *J. Chem. Soc.*, 1933, p. 1089.
- (33) E. G. COX, H. SÄNGER et W. WARDLAW, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 182.
- (34) E. G. COX, F. W. PINKARD, W. WARDLAW et K. C. WEBSTER, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 459.
- (35) E. G. COX, W. WARDLAW et K. C. WEBSTER, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 1475.
- (35 bis) E. G. COX et K. C. WEBSTER, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 731.
- (36) E. G. COX, E. SHARRATT, W. WARDLAW et K. C. WEBSTER, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 129.
- (37) E. G. COX, W. WARDLAW, et K. C. WEBSTER, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 775.
- (38) E. G. COX, A. J. SHORTER, W. WARDLAW et W. J. R. WAY, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1556.
- (39) F. CROZE, *Bull. Soc. Chim.*, 1930, 47, 1017.
- (40) I. DAMASCHUN, *Z. Phys. Chem. B.*, 1932, 16, 81.
- (41) E. DARMOIS, *J. Physique*, 1924, 5, 225.
- (42) E. DARMOIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, 49, 329.

- (48) E. DARMOIS, in : *Traité de Chimie organique, sous la direction de V. GRIGNARD*, t. 2, Paris 1936, Masson.
- (44) P. DAURE, *Introduction à l'étude de l'effet Raman*, Paris, 1933, *Revue d'optique*.
- (45) M. DELÉPINE, *Ann. Chim.*, 1923, 19, 149.
- (46) M. DELÉPINE, *Anales Soc. Espanola Fis. y Quim.*, 1929, 27, 485.
- (47) M. DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, 1, 1256.
- (48) M. DELÉPINE, in : *Traité de Chimie organique, sous la direction de V. GRIGNARD*, Paris, Masson 1935, 1, 932.
- (49) M. DELÉPINE, in : *Traité de Chimie organique sous la direction de V. GRIGNARD*, Paris, Masson 1935, 1, 982.
- (50) R. G. DICKINSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1922, 44, 774.
- (50 bis) B. N. DICKINSON, *Z. Kristallogr.*, 1934, 88, 281.
- (51) H. D. K. DREW et P. S. H. HEAO, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 221.
- (52) H. D. K. DREW, F. W. PINKARD, W. WARDLAW et R. G. COX, *J. Chem. Soc.*, 1932, p. 988.
- (53) H. D. K. DREW, F. W. PINKARD, W. WARDLAW et R. G. COX, *J. Chem. Soc.*, 1932, 1004.
- (54) H. D. K. DREW et G. H. WYATT, *J. Chem. Soc.*, 1934, t. 56.
- (55) H. D. K. DREW et N. H. PRATT, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 506.
- (56) H. D. K. DREW, F. S. H. HEAO et H. J. TRESS, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1549.
- (57) C. DUVAL, *C. R.*, 1935, 200, 399.
- (58) F. P. J. DWYER et D. P. MELLOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, 56, 1551.
- (59) G. EMSCHWILLER, *Les données spectrales. Actualités scientifiques et industrielles n° 366*, Paris 1936, Hermann.
- (60) H. FISCHLIN, *Dissert. Zürich*, 1919.
- (61) H. FREUNDLICH et H. PAPP, *Z. phys. Chem.*, 1914, 86, 458.
- (62) M. FREYMANN et J.-P. MATHIEU, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 1297.
- (63) G. FRIEDEL, *Leçons de cristallographie*, Paris 1926, Berger-Levrault.
- (64) A. A. GRÜNERG, *Z. anorg. Chem.*, 1928, 157, 299; 1927, 184, 207.
- (65) A. A. GRÜNERG, *Helv. Chim. Acta*, 1931, 14, 455.
- (66) A. A. GRÜNERG et B. W. PTIZYN, *J. prakt. Chem.*, 1933, 136, 143.
- (67) A. HAAS, *Quanta et Chimie*, Paris, 1931, Gauthier-Villars.
- (68) N. F. HALL, *Chemical Reviews*, 1936, 19, 89.
- (69) I. HANSEN-DAMASCHUN, *Z. phys. Chem. B.*, 1933, 22, 97.
- (70) A. HANTZSCH, *Ber.*, 1926, 59, 2761.
- (71) O. HASSEL, *Z. phys. Chem. A*, 1927, 128, 358.
- (72) J. H. HIBBEN, *Chemical Reviews*, 1933, 13, 345.
- (73) H. HÜRLIMANN, *Dissert. Zurich*, 1918.
- (74) INOUE, *J. Chem. Soc. Japan*, 1933, 54, 65.
- (75) F. M. JARGER, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1920, 38, 171.
- (76) F. M. JARGER, *Conférence, Bull. Soc. Chim.*, 1933, 33, 853.
- (77) F. M. JARGER, *Le principe de symétrie*, Paris 1925, Gauthier-Villars.
- (78) F. M. JARGER, *Optical Activity*, New-York, Mc. Graw-Hill, 1930.
- (79) F. M. JARGER, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, 4, 1201.
- (80) F. M. JARGER et H. B. BLUMENFELD, *Z. anorg. Chem.*, 1928, 175, 161.
- (81) F. M. JARGER et P. KORTS, *Z. anorg. Chem.*, 1928, 170, 347.
- (82) R. B. JAMES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, 57, 471.
- (82 bis) F. W. JAMES, J. S. ANDERSON et H. V. A. BRISCOE, *Nature*, 1937, 39, 109 et 508.
- (83) K. A. JENSEN, *Z. anorg. Chem.*, 1935, 225, 97.
- (84) K. A. JENSEN, *Z. anorg. Chem.*, 1935, 225, 115.
- (85) K. A. JENSEN, *Z. anorg. Chem.*, 1936, 226, 168.
- (86) K. A. JENSEN, *Z. anorg. Chem.*, 1936, 229, 252.
- (87) K. A. JENSEN, *Z. anorg. Chem.*, 1936, 229, 265.

- (88) K. A. JENSEN, *Z. anorg. Chem.*, 1936, 229, 282.
- (89) P. JOB, in : *Traité de Chimie minérale*, Paris, 1933, Masson.
- (90) P. JOB, M^{me} M. FRYMANN et R. FREYMAN, *C. R.*, 1935, 200, 1043.
- (91) C. H. JOHNSON, *Trans. Faraday Soc.*, 1932, 28, 845.
- (92) C. H. JOHNSON, *Trans. Faraday Soc.*, 1935, 31, 1612 et 1632.
- (93) C. H. JOHNSON et S. A. BRYANT, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 1783.
- (94) C. H. JOHNSON et A. MEAD, *Nature*, 1933, 131, 399.
- (95) C. H. JOHNSON et A. MEAD, *Trans. Faraday Soc.*, 1933, 29, 626.
- (95 bis) C. H. JOHNSON et N. H. POYNTON, *Nature*, 1937, 39, 842.
- (96) P. KARRER et W. KAASE, *Helv. Chim. Acta*, 1919, 2, 442; 1920, 3, 244.
- (97) W. KLEMM, H. JACOBI et W. TILK, *Z. anorg. Chem.*, 1931, 201, 1.
- (98) W. KLEMM et W. SCHÜTH, *Z. anorg. Chem.*, 1933, 210, 53.
- (99) W. KOSSEL, *Les forces de Valence*, Paris 1922, Blanchard.
- (100) W. KUHN et K. BEIN, *Z. anorg. Chem.*, 1934, 216, 321.
- (101) W. KUHN et K. BEIN, *Z. Phys. Chem. B.*, 1934, 24, 335.
- (102) M. LETORT, *Les conceptions actuelles du mécanisme des réactions chimiques*, Paris, 1937, Actualités scientifiques et industrielles, n° 509.
- (102 bis) H. LEY, etc., *Ber.*, 1909, 42, 3294; 1917, 50, 1123; 1926, 69, 2712.
- (103) J. LIPSCHITZ, *Proc. Amsterdam*, 1936, 39, 1192.
- (104) J. LIPSCHITZ, *Z. Phys. Chem.*, 1923, 105, 27.
- (105) J. LIPSCHITZ, *Z. Physik. Chem.*, 1925, 114, 485.
- (106) J. LIPSCHITZ et W. FROENTJERS, *Z. anorg. Chem.*, 1935, 224, 173.
- (107) J. LIPSCHITZ et E. ROSENBOHM, *Z. wiss. Photog.*, 1920, 19, 198.
- (108) F. LONDON, *Trans. Faraday Soc.*, 1937, 33, 8.
- (109) R. LUTHER et A. NIKOLOPOULOS, *Z. phys. Chem.*, 1913, 82, 361.
- (110) R. DE MALLEMANN, *Trans. Faraday Soc.*, 1930, 26, 281.
- (111) R. DE MALLEMANN, *Revue générale des Sciences*, 1927, 15, 457.
- (112) P. G. MANN, *J. Chem. Soc.*, 1930, p. 1745.
- (113) F. G. MANN, *J. Chem. Soc.*, 1933, p. 412.
- (114) P. G. MANN et W. J. POPE, *Proc. Roy. Soc.*, 1925, 107 A, 80.
- (115) F. G. MANN et D. PURDIE, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 873.
- (116) J. P. MATHIEU, *La synthèse asymétrique*, Paris. Hermann, 1935.
- (117) J. P. MATHIEU, *C. R.*, 1932, 194, 1727.
- (118) J. P. MATHIEU, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 463.
- (119) J. P. MATHIEU, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 476.
- (120) J. P. MATHIEU, *J. Chim. Phys.*, 1936, 33, 78.
- (121) J. P. MATHIEU, *Ann. Phys. (11)*, 1935, 3, 412.
- (122) J. P. MATHIEU, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 2121.
- (123) J. P. MATHIEU, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 2152.
- (124) J. P. MATHIEU, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 687.
- (125) J. P. MATHIEU, *C. R.*, 1937, 204, 682.
- (126) J. P. MATHIEU, *J. Physique*, 1937, 8, 169.
- (127) J. P. MATHIEU, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 105.
- (128) K. MATSUNO, *J. Coll. Se. Imp. Univ. Tokyo*, 1925, 45, 1.
- (129) K. MATSUNO, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1926, i, 133.
- (130) C. MAUQUIN, *Premier Conseil de Chimie Solvay*. Paris, Gauthier-Villars.
- (131) A. MEAD, *Trans. Faraday Soc.*, 1934, 30, 1062.
- (132) K. MEISEL et W. TIEDJE, *Z. anorg. Chem.*, 1927, 164, 223.
- (133) J. MAISENHEIMER, etc., *Ann.*, 1924, 438, 217.
- (134) J. MEYER et O. RAMPOLDT, *Z. anorg. Chem.*, 1933, 214, 1.
- (135) W. H. MILLS et R. A. GOTTS, *J. Chem. Soc.*, 1926, 3121.
- (136) W. H. MILLS et T. H. QUIBELL, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 839.
- (137) G. T. MOROAN et F. H. BURSTALL, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 2213.
- (138) G. T. MOROAN et F. H. BURSTALL, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 1498.

- (133 bis) Y. NAKATSUKA et H. IINTMA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1933, 11, 373.
- (139) P. NBOGI et G. K. MUKHERJEE, *J. Indian Chem. Soc.*, 1934, 11, 225 et 681.
- (140) L. PAULING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, 53, 1367.
- (141) L. PAULING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, 54, 963.
- (142) P. PPEIFFER, etc., *Ber.*, 1931, 64, 2667 ; 1932, 65, 560 ; 1933, 66, 415.
- (143) F. W. PINKARD, H. SAENOEH et W. WARDLAW, *J. Chem. Soc.*, 1933, p. 1056.
- (144) F. W. PINKARD, E. SHAERATT, W. WARDLAW et E. G. COX, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 1012.
- (145) G. PLACZEK, *Handbuch der Radiologie*, t. 6, Leipzig, 1934.
- (146) W. POPE, Premier Conseil de Chimie Solvay. Paris, Gauthier-Villars.
- (147) H. M. POWELL et A. P. WELLS, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 359.
- (148) Rapport du troisième Conseil de Chimie Solvay, Paris, 1928, Gauthier-Villars.
- (149) H. REIHLEN, *Z. anorg. Chem.*, 1920, 114, 65.
- (150) H. REIHLEN, *Z. anorg. Chem.*, 1926, 151, 71.
- (151) H. REIHLEN et E. FLOHR, *Ber.*, 1936, 69, 325.
- (152) H. REIHLEN et W. HÜHN, *Ann.*, 1931, 439, 42.
- (153) H. REIHLEN et W. HÜHN, *Ann.*, 1932, 499, 144.
- (154) H. REIHLEN et W. HÜHN, *Ann.*, 1935, 519, 80.
- (155) H. REIHLEN et K. T. NESTLE, *Ann.*, 1926, 447, 211.
- (156) H. REIHLEN, G. SEIPEL et E. WEINBRENNER, *Ann.*, 1935, 520, 256.
- (157) F. ROSENBLATT et A. SCHLERDS, *Ber.*, 1933, 66, 472.
- (157 bis) F. ROSENBLATT et A. SCHLEDE, *Ann.*, 1933, 506, 51.
- (158) E. ROSENBOHM, *Z. phys. Chem.*, 1919, 93, 693.
- (159) A. ROSENHEIM et L. GERB, *Z. anorg. Chem.*, 1933, 210, 239.
- (160) R. SAMUEL et A. H. KHAN, *Z. Physik.*, 1933, 34, 87.
- (161) R. SAMUEL et M. UDDIN, *Trans. Faraday Soc.*, 1935, 31, 423.
- (162) N. SCHLESINGER, *Ber.*, 1925, 53, 1877.
- (163) M. SCHOEN, Problèmes d'asymétrie dans les processus biochimiques. Actualités scientifiques et industrielles, N° 444. Paris 1936, Hermann.
- (164) Y. SEIBATA, *J. Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo. passim.*, 1915-1921.
- (165) N. V. SIDOWICK, *The electronic theory of Valency*.-London 1929. Oxford.
- (166) A. P. SMIRNOFF, *Helv. Chim. Acta*, 1920, 3, 177.
- (167) P. SPACU, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 364.
- (168) O. STELLING, *Z. Phys. Chem. B.*, 1933, 23, 338.
- (169) P. STOLL, *Dissert. Zurich*, 1926.
- (170) H. A. STUART, *Molekülstruktur*. Berlin 1934. Springer.
- (171) H. SUGDA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1937, 12, 188.
- (172) S. SUGDEN, *J. Chem. Soc.*, 1932, p. 161.
- (173) S. SUGDEN, *J. Chem. Soc.*, 1932, p. 246.
- (173 bis) W. THEILACKER, *Z. anorg. Chem.*, 1937, 234, 161.
- (174) W. THOMAS, *J. Chem. Soc.*, 1921, 119, 1140 ; 1923, 123, 2973.
- (175) TSCHERNYAKV, *Ann. Inst. platine*, 1926, 4, 243, 275.
- (176) R. TSUCHIDA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1936, 11, 721.
- (176 bis) R. TSUCHIDA et S. KASHIMOTO, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1936, 11, 785.
- (177) R. TSUCHIDA, A. NAKAMURA et M. KOBAYASHI, *J. Chem. Soc. Japan*, 1935, 56, 1335.
- (177 bis) R. TSUCHIDA et M. KOBAYASHI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1937, 12, 83.

- (178) R. TSUCHIDA, M. KOEYASHI et A. NAKAMURA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1936, 11, 38.
- (179) G. URBAIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, 45, 561.
- (180) G. URBAIN et A. SÉNÉCHAL, *Introduction à la Chimie des Complexes*. Paris 1913. Hermann.
- (181) J. H. VAN VLECK, *Electric and Magnetic Susceptibilities*, 1932. Oxford.
- (181 bis) J. H. VAN VLECK, *J. Chem. Physics*, 1935, 3, 807.
- (182) H. VOLK, *Ber.*, 1912, 45, 3744.
- (182 bis) H. VOLKRINGER, *Bull. Soc. Chim.*, 1933, 53, 445.
- (183) W. WARDLAW et R. L. WORMELL, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 130.
- (184) J. WEILER, *Naturwiss.*, 1935, 23, 141.
- (185) R. WEINLAND, *Einführung in die Chemie der Komplex Verbindungen*. Stuttgart 1924. Enke.
- (186) A. WERNER, *Neue Anschauungen auf dem Gebiete der Anorganischen Chemie*. Braunschweig, 1928. Vieweg.
- (187) A. WERNER, *Ber.*, 1901, 34, 1733.
- (188) A. WERNER, *Ann.*, 1910, 375, 1.
- (189) A. WERNER, *Conférence, Bull. Soc. Chim.*, 1912, t. 11.
- (190) A. WERNER, *Ann.*, 1912, 386, 1.
- (191) A. WERNER, *Ber.*, 1913, 46, 3674.
- (192) A. WERNER, *Ber.*, 1914, 47, 1961.
- (193) A. WERNER, *Ber.*, 1914, 47, 3087.
- (194) A. WERNER, *Helv. Chim. Acta* 1918, 1, 5.
- (195) A. WERNER et J. BOSSHART, *Ber.*, 1914, 47, 2171.
- (196) E. B. WILSON Jr., *J. Chem. Physics.*, 1934, 2, 432.
- (197) G. WITTIG, *Stereochemie*, Leipzig. A. V. G., 1930.
- (198) K. YAMASAKI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1937, 12, 390.
-

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SEANCES

SÉANCE DU 25 MARS 1938.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le Procès verbal de la Société précédente est adopté :

Sont nommés Membres de la Société : MM. BOUTRY, CONTET et COMPAGNON.

Sont présentés pour être nommés Membres :

M. HERVIEUX (Paul), Professeur de Chimie à l'Ecole Nationale Vétérinaire, Tonlonse (Hante-Garonne), présenté par MM. MIGNONAC et BRUSTIER.

M. KADRINOFF (Boris), Ingénieur-Chimiste I.C.N., chimiste à la Société des Cokeries de la Seine, 43, rue des Ecoles, Paris (5^e), présenté par MM. PALFRAY et SABETAY.

M. BESSON (Henri), Docteur en Pharmacie, 52, rue la Bruyère, Paris (9^e), présenté par MM. LEMATTE et BOINOT.

INSTITUT ELKMAN, Oranje boulevard 69, Batavia (Indes Néerlandaises), présenté par MM. COHEN et DELABY.

M. BERTRAND (Didier), Licencié ès sciences, 61, boulevard des Invalides, Paris (7^e), présenté par MM. G. BERTRAND et R. DELABY.

MM. FOUCHIER, LEROUX, NANCY et TAVERNIER, Ingénieur des Poudres, 12, quai Henri-IV, présentés par MM. DRSMAROUX et VAVON.

MM. AGRON, BERGEAUD, BOUISSON, GALLON et LARZILLIÈRE, Ingénieurs des Poudres, 12, quai Henri-IV, présentés par MM. JOLIBOIS et VAVON.

La Société a reçu l'ouvrage suivant :

Contribution à l'étude des « pyridones, par M. J. A. GAUTIER, Pharmacien en Chef des Asiles de la Seine, Assistant à la Faculté de Pharmacie de Paris. Thèse de Doctorat ès sciences, Hermann et C^{ie}, Paris, 1937.

M. EMSCHWILLER, en son nom et celui de M. G. CHARLOT, communique sur la « *Solubilité du carbonate de calcium dans des solutions de sels ammoniacaux* ».

La solubilité du carbonate de calcium dans les solutions aqueuses de sels ammoniacaux n'a reçu encore aucune explication décisive. Les auteurs se sont proposés de reconaître si cette solubilité est due uniquement à des réactions d'hydrolyse, ou si d'autres phénomènes interviennent. Ils ont à cet effet étudié les variations

de solubilité du carbonate de calcium en fonction du p_H , en présence et en l'absence de sels ammoniacaux. Les expériences ont été faites soit par dissolution directe de calcite, soit par précipitation à froid, dans divers milieux, de solutions de chlorure de calcium par des solutions de carbonate de sodium.

M. BOULLÉ fait un exposé « *sur la déshydratation du pyrophosphate acide de sodium. Étude des métaphosphates obtenus* ».

1° Déshydratation du pyrophosphate acide de sodium dans l'air, dans le vide, dans la vapeur d'eau ;

2° Analyse thermique différentielle et spectres de rayons X des différents métaphosphates obtenus ;

3° Relation entre ces métaphosphates.

M. AMIEL expose la « *Cinétique de la combustion lente du benzène* ».

L'auteur a exposé en 1933 l'essentiel des résultats expérimentaux de ses recherches sur la combustion lente du benzène et, en particulier, il a insisté sur la nécessité d'établir une théorie générale des combustions lentes au lieu d'essayer de superposer des réactions hypothétiques aux vitesses mal connues ou arbitraires. Les réseaux de courbes établis permettent d'atteindre une vitesse globale de réaction et de mettre en évidence un certain domaine où cette vitesse ne dépend que de la température ; dans ce domaine le pourcentage de benzène complètement oxydé (CO_2 , CO et H_2O) pendant le temps t (en heures) à la température absolue T est :

$$p = 10^{-\frac{12300}{T} + 13,21} t - 10^{0,0165 T - 4,21}.$$

L'application de la théorie des réactions à chaînes permet, en utilisant que les notions fondamentales de probabilités de ramification et de rupture des chaînes ainsi que l'interaction des centres actifs, d'interpréter l'allure de cette combustion lente et de montrer qu'elles ne sont pas en contradiction avec des expériences de courte durée faites en 1930 par Hinshelwood et Fort. Récemment (1937), Burgoyne a fait de nouvelles mesures pour appliquer au cas du benzène les résultats plus complexes de la théorie des chaînes de Semenov en ce qui concerne l'influence de la concentration, de la surface du récipient et de la dilution par l'azote ou l'hélium.

Comme produits intermédiaires, on trouve du phénol, de l'hydroquinone, probablement de l'oxyhydroquinone, enfin de la benzoquinone ; ensuite le cycle se rompt et il apparaît parfois de l'acide maléique. Il est indispensable d'étudier la combustion lente de ces produits et leur influence sur la vitesse d'oxydation du benzène.

M. MORETTE fait une communication intitulée « *Étude de la constitution du carbure de vanadium* ».

L'analyse chimique de fontes de vanadium titrant de 7 à 270/0 de carbone a permis de mettre en évidence que la constitution du carbure de vanadium stable à haute température en présence d'un excès de ce dernier élément répond à la formule C_3V_4 . Ce résultat a été confirmé par un examen métallographique et une étude aux rayons X de ces produits.

Recherches sur l'acide sulfoacétique et ses dérivés.

M. VIEILLEFOSSE a préparé les composés suivants :

Dichlorure de l'acide sulfoacétique $SO_2Cl.CH_2.COCl$ (par SO_2 à 120° en tube scellé) [E_b : 90° $d_{15} = 1,669$; coef. $0,0013$ par degré ; $n_D^{23} = 1,4920$]. Diamides : bis-diphénylamide de l'acide $(C_6H_5)_2N.SO_2.CH_2.CO.N.(C_6H_5)_2$ [F. 210°]. Bis-monométhylanilide $(C_6H_5)(CH_3)N.SO_2.CH_2.CO.N.(CH_3)(C_6H_5)$ [F. $82-83^\circ$] monoester méthylique $SO_3H.CH_2.CO_2CH_3$ (par estérification directe). Sel de sodium correspondant. Monochlorure monoester $SO_2Cl.CH_2.CO_2CH_3$ (par $SOCl_2$ à 120° en tube scellé sur le monoester). [E_b : 104° $d_{15} = 1,499$; coef. $0,0012$ par degré ; $n_D^{23} = 1,465$]. Diphénylamide correspondante $(C_6H_5)_2N.SO_2.CH_2.CO_2CH_3$ [F. $87-88^\circ$] Di-ester méthylique, déjà décrit par Levailant en 1936 (par l'action sur le monochlorure monoester de l'alcool méthylique ou mieux du méthylate de sodium). [E_b : 125° ; $d_{15} = 1,370$, coef. $0,0011$ par degré ; $n_D^{23} = 1,438$].

RAPPORT

SUR LES COMPTES DE L'EXERCICE 1937

PRÉSENTÉ PAR LA COMMISSION DES FINANCES

Composée de

MM. DUCHEMIN, THESMAR, JOLIBOIS,

BAILLY, rapporteur,

G. DUPONT, président, et DELABY, secrétaire général.

Mes chers Collègues,

C'est par un excédent de 35.458 fr. 15 des dépenses sur les recettes que se traduisent les comptes de notre dernier exercice.

Ils ne doivent de n'avoir pas été plus déficitaires qu'à des causes qu'il ne nous faut pas perdre de vue si nous ne voulons pas être tentés de considérer ce résultat comme plus satisfaisant on... moins mauvais que notre précédent rapport n'eût pu vous le faire craindre et de relâcher une vigilance de tous les instants qui, seule, pourra nous permettre, en cette période d'incertitude et de perturbations de toutes sortes, d'assurer la destinée de la Société Chimique de France.

Ces causes sont au nombre de trois : augmentation de 66.000 fr. de la subvention que nous a attribuée en 1937 la Caisse Nationale de la Recherche Scientifique, accroissement de 39.000 francs des fonds qui ont été mis à notre disposition par l'Industrie et, enfin, don anonyme couvrant le déficit de notre précédent bilan, soit près de 33.000 francs. Sans elles, c'est donc à près de 174.000 francs que se fût monté le déficit de l'exercice 1937.

C'est vous dire combien de tels concours, dont nous ne saurons jamais assez remercier les auteurs, sont indispensables à notre Société. Sans eux et réduite à ses propres ressources, elle se verrait dans l'obligation de recourir à des mesures de restriction qui, nous l'espérons, nous seront, cette année encore, épargnées.

Ne terminons pas ce préambule sans faire l'heureuse remarque que nos prévisions concernant nos cotisations, nos abonnements et nos ventes d'années ou de numéros séparés ont été sensiblement dépassées, ce qui revient à dire que nous n'avons eu à enregistrer aucune défection à la suite des augmentations que nous avons dû leur faire subir. Ne convient-il pas de voir dans cette constatation la preuve de l'intérêt qu'attachent de nombreux chimistes à la lecture de nos *Bulletins* et d'en féliciter les dévoués collègues qui président à leur élaboration.

Recettes. — Le total s'en élève à 805.894 fr. 59, supérieur de 199.295 fr. 63 à celui du précédent exercice.

Cotisations et droits d'entrée. — Ils ont atteint la somme de 243.288 fr. 34, supérieure de 43.358 fr. 53 à celle figurant aux comptes de l'année 1936.

La cause de cette plus-value réside dans l'augmentation de 25 francs des cotisations perçues au cours de l'année 1937 ainsi que dans un léger accroissement du nombre de nos membres français, et le soin apporté par notre dévoué trésorier à l'encaissement des cotisations n'y est pas non plus étranger.

Rentes et intérêts des comptes courants. — Les premières s'élèvent à 45.606 fr. 92 et les seconds à 2.537 fr. 46, formant un total de 48.144 fr. 38 en plus-value de 4.058 fr. 08 sur celui de l'année dernière.

Cette plus-value est due à une cause exceptionnelle résidant dans l'encaissement des coupons de l'important titre de 9.780 fr. de rente belge 3 p. 100, provenant de la donation SOLVAY, auquel notre trésorier avait dû surseoir, au cours de l'année 1936, pour la raison exposée dans notre précédent rapport.

C'est, malheureusement, à une constatation inverse que nous amènera, certainement, l'année prochaine, l'examen de ce poste de notre bilan.

Compte du Bulletin. — Ce compte atteint 499.379 fr. 71, en augmentation de 199.193 fr. 86 sur celui de 1936.

La subvention que nous a accordée l'Industrie s'élève à 144.020 fr. 50, dépassant de plus de 39.000 francs celle qu'elle nous avait attribuée au cours du précédent exercice.

La Caisse Nationale de la Recherche Scientifique nous a versé, cette année, 86.000 francs au lieu de 19.800 seulement en 1936, soit une augmentation de plus de 66.000 francs et la subvention de la Fédération Nationale des Associations de Chimie s'est élevée exactement à la même somme, 115.000 francs, que celle figurant à notre précédent rapport.

Nos abonnements et nos ventes d'années et de numéros divers, par suite de l'augmentation des prix que nous avons dû leur faire subir, se sont élevés respectivement à 130.667 fr. 60 et 23.691 fr. 61 en augmentation de 25.289 fr. 75 et de 8.563 fr. 61 sur les recettes correspondantes figurant à notre précédent bilan.

Nous ne savons en quels termes traduire la reconnaissance qu'éprouve la Société Chimique de France pour MM. les Membres du Conseil de la Caisse de la Recherche Scientifique et les Industriels dont MM. C. POULENC, DUCHEMIN, FROSSARD, THESMAR, BERR et PAINVIN sont les éminents représentants au sein de notre Conseil, qui ont bien voulu lui apporter l'important concours financier que nous venons de mentionner et sans lequel elle eût dû, sous la contrainte des événements, réduire ses deux *Bulletins* d'une façon peu compatible avec la dignité de l'école chimique française et la nécessaire documentation des nombreux chercheurs sur lesquels repose, pour une si grande part, la sécurité du pays.

Notre profonde gratitude va également à la Fédération des Associations de Chimie de France qui a bien voulu remettre inté-

géralement à la Société Chimique de France la subvention qu'elle reçoit de la Confédération des Sociétés scientifiques pour la documentation en chimie.

Recettes extraordinaires. — A signaler un rachat de cotisation, un don, une subvention de 10.000 francs pour traductions et une différence de 512 fr. 16 sur remploi de titres sortis au tirage.

Dépenses. — Elles se sont élevées à 841.352 fr. 74, supérieures de 201.963 fr. 28 à celles de l'exercice précédent.

La plus importante augmentation de nos dépenses soit 139.286 fr. 54 porte sur les frais d'impression du *Bulletin* qui passent de 362.480 fr. 20 à 502.766 fr. 74 et encore convient-il de remarquer que nous n'avons eu à supporter qu'une hausse réduite sur ce poste au cours du premier trimestre de l'année 1937 et qu'il faut, par suite, nous attendre à une nouvelle progression de nos dépenses d'impressions pour l'exercice en cours.

Nos factures de papier viennent ensuite, passant de leur côté de 43.730 fr. 45 à 72.312 fr. 35, en hausse de 28.581 fr. 90, conformément, d'ailleurs, à nos prévisions.

A signaler, également, une augmentation de 3.585 fr. 64 des frais d'expédition du *Bulletin* par suite de l'élévation des tarifs postaux et une progression de nos dépenses d'abonnements aux périodiques de 2.962 fr. 85 due à la dépréciation de notre monnaie.

Nos autres dépenses n'ont que très peu varié et, en particulier, les indemnités de nos rédacteurs sont demeurées sensiblement les mêmes (114.476 fr. 80 au lieu de 112.575 fr. 50). Quels commentaires ajouter à une semblable constatation si on la rapproche des accroissements dont toutes choses ont été affectées au cours de la période qui nous sépare de notre précédent rapport et le mieux n'est-il pas de proposer en exemple aux si nombreux partisans du « donnant donnant » l'admirable désintéressement par lequel ces collaborateurs traduisent leur attachement à la cause de la Science.

Réserves pour affectations spéciales. — Ainsi qu'il en avait été décidé et pour faire face aux augmentations de l'impression du papier et du brochage, la provision annuelle pour tables décennales a été portée à 40.000 francs.

Portefeuille. — A noter, simplement, la sortie au tirage de 28 obligations de chemin de fer dont le remboursement a été employé à l'achat de 38 obligations semblables.

Proposition de résolution. — En définitive, nous vous prions, chers Collègues, de bien vouloir ratifier les comptes qui viennent de vous être présentés et qui se soldent, finalement, par un excédent des dépenses sur les recettes de 35.458 fr. 15. Nous vous proposons de reporter cette somme à nouveau et de féliciter notre dévoué trésorier, M. BOUCHONNET, du soin si éclairé qu'il apporte à gérer nos finances, bases, hélas plus fondamentales que jamais, de la vitalité et de la pérennité de la Société Chimique de France.

COMPTES DE L'EXERCICE 1937

RECETTES

Recettes ordinaires.

Cotisations et droits d'entrée	243 288 34	fr.
Rentes sur l'Etat.....	45 606 92	
Intérêts des comptes courants	2 537 46	
		291 432 72

Recettes affectées spécialement au Bulletin.

Subventions des Industries Chimiques	144 020 50	
Abonnements	130 667 60	
Ventes d'années et numéros divers..	23 691 61	
Subvention pour extraits (Fédération N° des Associations de Chimie) ..	115 000 "	
Subvention de la Caisse de la Recherche scientifique.....	86 000 "	
		499 379 71

Recettes extraordinaires.

Droits de garde des plis cachetés...	170 "	
Don anonyme	2 000 "	
Rachat de cotisation	2 400 "	
Subvention pour traductions	10 000 "	
Bénéfice sur titres sortis au tirage...	512 16	
		15 082 16
Excédent de dépenses.....		805 894 59
		841 352 74

DEPENSES

	fr.	c.	
Indemnité de Secrétariat.....	3 000	»	
— Trésorerie.....	1 200	»	
— des Agents	12 000	»	
Contribution à la Maison de la Chimie....	16 370	»	
Assurances	232	95	
Réunions annuelles, congrès, etc	3 180	»	
Gratifications diverses.....	880	»	
Frais de recouvrement et correspondance.	4 595	05	
Impressions diverses	921	55	
Cotisation à la Fédération nationale des Associations de Chimie de France	736	»	
Droits de garde des titres.....	2 014	05	
Dépenses diverses.....	2 759	50	
			47 889 10
 Réserves pour prix Adrian.....	 2 000	 »	
— — Schutzenberger.....	166	65	
— — Ancel.....	600	»	
— — Leblanc	250	»	
— — Fondation Friedel	6 101	»	
			9 117 65
 Réserve pour rachat de cotisation.....	 2 400	 »	
— — traductions.....	10 000	»	
			12 400 »
 <i>A reporter.....</i>			 69 406 75

fr. c.
Report 69 406 75

Compte du Bulletin :

Impression du <i>Bulletin</i> (factures Dupont) ..	502 766 74	
Factures papier (Clairefontaine et Navarre).	72 312 35	
Frais d'expédition du Bulletin	35 470 20	
Abonnements aux périodiques.....	6 919 90	
		617 469 19

Indemnités des Rédacteurs :

Rédacteur en chef.....	6 000 "	
— — adjoint.	5 000 "	
Contrôle des périodiques.	4 000 "	
Rubrique Chimie Biologique.....	5 000 "	
Rubrique Chimie Physique.....	6 000 "	
Rubrique Chimie Organique.....	5 000	
<i>Bulletin</i> (documentation).	57 194 60	
Tables annuelles.....	26 282 20	
Annuité pour tables décennales	40 000 "	
		154 476 80
Total.....		<u>841 352 74</u>

FONDS RÉSERVÉS POUR AFFECTATIONS SPÉCIALES

	SITUATION AU 31 DÉCEMBRE 1936.	1937.	DISTRIBUÉ OU EMPLOYÉ EN 1937.	SITUATION AU 31 DÉCEMBRE 1937.
	fr. c.	fr. c.	fr. c.	fr. c.
ables décennales.....	105 566 85	40 000 "	3 500 "	142 066 85
réserve pour Bibliothèque.....	12 557 80	" "	" "	12 557 80
— Prix Schutzenberger.....	333 20	166 65	" "	499 85
— — Adrian.....	1 500 "	2 000 "	2 000 "	1 500 "
— — Ancel.....	1 935 02	600 "	500 "	2 035 02
— — Leblanc.....	250 "	250 "	" "	500 "
— Fondation Le Bel.....	10 000 "	" "	" "	10 000 "
— — Friedel.....	18 803 "	6 101 "	" "	24 404 "
achats de cotisations.....	497 61	2 400 "	" "	2 897 61
réserve pour traductions.....	" "	10 000 "	" "	10 000 "
réserve (excédent de recettes 1935).....	10 242 01	" "	" "	10 242 01
	161 185 49	61 517 65	6 000 "	216 703 14
xcédent de dépenses (1936).....	32 790 50			
avance des comptes : Remboursement ano- nyme de l'excédent de dépenses (1936)...	32 790 50			
xcédent de dépenses (1937)				35 458 15
				181 244 99
A la Caisse d'Epargne.....	100 709 19			
An Comptoir d'Escompte.....	75 229 60			
Aux Chèques postaux.....	4 835 00			
En caisse.....	471 20			
	181 244 99			

BUDGET PRÉVISIONNEL POUR L'ANNÉE 1938

Recettes

	fr.	c.
Cotisations et droits d'entrée.....	310 000	»
Rentes sur l'Etat, arrérages et intérêts sur obligations.	45 000	»
Abonnements Masson ...	160 000	»
Subventions des Industries chimiques	105 000	»
Subventions de l'Etat et de la Caisse de la Recherche Scientifique.....	200 000	»
Ventes d'années du <i>Bulletin</i>	20 000	»
Total des recettes	840 000	»

Dépenses

	fr.	c.
Indemnité de Secrétariat	3 000	»
— Trésorerie	1 200	»
— des Agents	14 400	»
Contribution à la Maison de la Chimie.....	20 000	»
Assurances	400	»
Réunions annuelles, Congrès, Conférences.....	4 000	»
Gratifications diverses.....	1 500	»
Frais de recouvrements, de correspondance, etc.....	5 000	»
Impressions diverses	4 000	»
Cotisation à la Fédération nationale de chimie.....	800	»
Droits de garde des titres.....	2 200	»
Divers.....	2 500	»
Réserve pour Prix Adrian	2 000	»
— — Schutzenberger.....	166	65
— — Leblanc.....	250	»
— — Aucel.....	600	»
Réserve pour fonds Friedel	6 101	»
Indemnité du Rédacteur en chef	7 200	»
— Rédacteur en chef Adjoint	6 000	»
Contrôle des Périodiques.....	4 800	»
Indemnité du Chef de rubrique de Chimie Physique...	7 200	»
— — — Organique..	6 000	»
— — — Biologique..	6 000	»
Reliquat utilisable pour la publication du <i>Bulletin</i> et de ses tables.....	734 682	35
Total des dépenses	840 000	»

RAPPORT

sur l'activité du Bulletin de la Société Chimique
durant l'année 1937.

Messieurs,

Les difficultés financières nous ont obligés à ralentir l'effort soutenu les années précédentes pour développer notre *Bulletin*.

Les conditions de publication, que la Commission d'Impression a été contrainte d'imposer aux auteurs, nous ont cependant permis de réduire le nombre de pages imprimées, sans diminuer notablement le nombre des mémoires et des extraits.

L'impression des mémoires et des extraits se répartit comme suit :

Bulletin • Mémoires •

	Nombre de pages	Nombre de mémoires
Rapports poids atomiques et Commission des atomes	19	2
Rapports annuels.....	17	1
Notices nécrologiques	73	2
Conférences, Exposés d'actualité...	159	8
Mémoires	1579	220
Notes.....	39	17
Procès-verbaux des Séances.....	198	
Bibliographie	24	37
Tables Auteurs.....	16	
Tables Matières.....	22	
	2146 pages	

Bulletin • Documentation •

	Nombre de pages	Nombre d'extraits
Chimie physique.	360	3186
— minérale.....	43	437
— organique.....	333	2063
— biologique.....	216	2729
— analytique.....	72	842
Appareils.....	4	94
	1028 pages	9353 extraits

La Rédaction du *Bulletin* souhaite vivement ne pas être obligée de réduire l'importance de notre périodique durant l'année 1938. Elle compte sur la compréhension des auteurs pour qu'ils suivent les recommandations de la Commission d'Impression, non seulement dans leur texte, mais encore dans leur esprit, en éliminant de leurs mémoires tout ce qui n'est pas absolument indispensable : historiques trop longs, commentaires et détails expérimentaux inutiles, répétitions d'expériences déjà publiées. Elle leur demande de vouloir bien supprimer le plus possible les formules dévelop-

pées, les clichés parfois inutiles et les tableaux de chiffres souvent fastidieux.

Ce n'est qu'au prix de tels sacrifices, souvent bien légers, qu'il sera possible de conserver à notre *Bulletin* le rang qu'il a acquis grâce à l'activité et au dévouement de M. KRAVTZOFF, Rédacteur en chef adjoint, et de MM. GUÉRON, HARISPE et VELLUZ, Chefs des Rubriques de Documentation.

Je tiens à remercier particulièrement M. GUÉRON qui, après quatre années d'amicale collaboration, quitte la rédaction du *Bulletin* pour occuper un poste d'Enseignement Supérieur à Strasbourg.

Notre profonde gratitude doit également s'adresser aux Rédacteurs des Extraits de la Documentation qui, dans les difficiles circonstances actuelles, font, avec une conscience unanimement reconnue, une œuvre dans laquelle le dévouement entre pour la plus grande part.

Le Rédacteur en Chef,

G. CHAMPETIER.

Compte rendu
du fonctionnement de la FONDATION LE BEL
pendant l'Année 1937.

I. Situation générale.

L'exercice 1937 se solde par un faible excédent de dépenses : une économie sévère réalisée sur la consommation générale d'électricité et d'eau de source a atténué presque complètement l'effet des augmentations des prix du charbon, du gaz et des produits chimiques ; mais ces augmentations, qui n'ont porté cette année que sur les trois derniers mois, obligeront désormais à supprimer l'une des deux bourses d'études auxquelles a été affectée jusqu'ici l'annuité de 20,000 francs dont l'exécuteur testamentaire a la libre disposition.

L'activité scientifique de la Fondation a pu, encore cette année, être maintenue au niveau des années précédentes :

Deux *diplômes d'études supérieures* ont été préparés et présentés à la Faculté des Sciences, l'un, en juillet, par M^{lle} G. Lesne, Licenciée ès sciences, l'autre en décembre, par M. P. Doyard, Ingénieur-Chimiste de la Faculté de Montpellier (mentions très bien) ; un compte rendu de ces travaux sera donné ci-dessous.

En outre, un instituteur a travaillé à la Fondation en vue de sa présentation au *Certificat de Chimie générale* (mention bien en juillet.)

Depuis la rentrée d'octobre, pour diverses raisons dont la principale est l'incertitude des conditions budgétaires en 1938, aucun travailleur n'a été admis au Laboratoire et ne pourra l'être avant le second semestre de l'année scolaire en cours.

II. Travaux scientifiques.

A. Recherches sur la stéréo-isomérisation des composés azotés.

L'existence de stéréo-isomères géométriques du type $X.NR^1R^2R^3R^4$ a été établie par M^{me} Guaisnet-Pilaud (1) au moyen de leur transformation par l'oxyde d'argent en dérivés bétainiques différents.

Parmi ces stéréo-isomères, les uns prennent naissance simultanément ou successivement dans une même réaction, et leur isomérisation s'interprète au mieux si on leur attribue respectivement les structures *bipolaire métastable* et *monopolaire stable* de Jones :



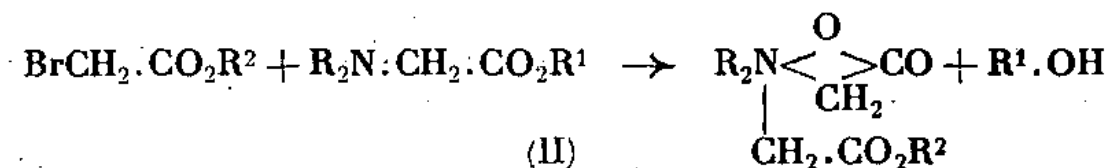
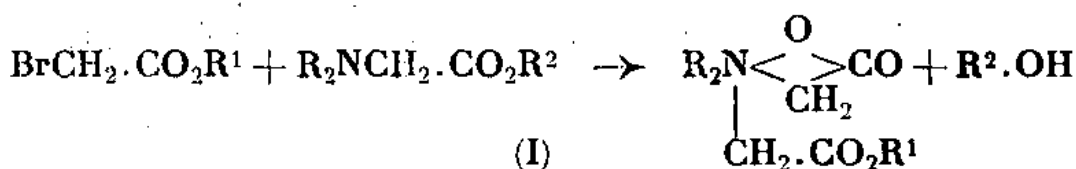
(1) M^{me} GUAISNET-PILAUD, *Ann. Chim.*, 1935, 4, 365 ; *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 970 ; 1937, 4, 993.

Un autre type d'isomérisie apparaît lorsqu'on intervertit l'ordre de fixation à l'azote des groupements hydrocarbonés, en permutant le radical du dérivé halogéné avec l'un de ceux du dérivé aminé tertiaire :



Un seul exemple de ce second type ayant été mis en évidence, M^{lle} Lesne a tenté d'en fournir d'autres par une voie un peu différente, et pour ce faire, elle a étudié les bromures quaternaires obtenus en combinant un *ester bromacétique* $BrCH_2.CO_2R^1$ avec un *ester dialcoyl- ou arylalcoylamino-acétique* $R_2N.CH_2.CO_2R^2$, les fonctions ester dérivant respectivement d'alcools différents.

Si le fait de permuter les radicaux R^1 et R^2 conduisait à deux bromures isomériques, on serait en droit d'espérer que l'action de l'oxyde d'argent fournirait dans un cas un ester bétainique de l'alcool R^1OH et dans l'autre un ester de l'alcool R^2OH ; inversement, les alcools éliminés lors de la cyclisation bétainique, seraient R^2OH dans le premier cas et R^1OH dans le second :



Pour que les choses se passent ainsi, il est toutefois nécessaire que les bromures quaternaires possèdent une structure bipolaire, car dans le schéma monopolaire de Jones, les deux fonctions ester sont aussi bien placées l'une que l'autre pour participer à la cyclisation bétainique : par suite, la formation du dérivé bétainique dépendra uniquement de la facilité relative avec laquelle les fonctions ester sont saponifiées par l'oxyde d'argent et les structures stables ne présenteront à ce point de vue aucune différence.

Or, M^{me} Guaisnet-Pilaud a toujours obtenu dans les réactions qu'elle a mises en œuvre, un mélange des deux formes métastable et stable. Il était à prévoir qu'il en serait de même dans les cas étudiés par M^{lle} Lesne et dès lors, l'existence de bromures isomères ne pouvait être révélée que par une *différence de proportions* des esters bétainiques formés dans les réactions I et II. Il fallait par conséquent pouvoir séparer et doser *rigoureusement* les deux esters, ce qui impliquait qu'ils fussent cristallisés et doués de solubilités très différentes. Ces deux conditions n'ont été réalisées que dans un seul cas.

Les expériences de M^{lle} Lesne ont porté, d'une part, sur les combinaisons des bromacétates d'éthyle, d'isobutyle, d'isoamyle et de menthyle-*l* avec les esters correspondants de l'acide diéthylamino-acétique, et d'autre part, sur les combinaisons des bromacétates

d'éthyle et de menthyle-*l* avec les benzylméthylamino-acétates d'éthyle et de menthyle-*l*.

Les matières premières, pour la plupart nouvelles, ont été préparées par les méthodes déjà décrites : action du bromure de bromacétyle sur l'alcool en excès ; action des esters bromacétiques sur les amines secondaires (2 mol.) en solution étherée (Willsaetter).

Quant à la combinaison des esters bromacétiques avec les esters dialcoyl- ou arylalcoylamino-acétiques, elle a été effectuée comme d'habitude, à froid, sans solvant et en employant des quantités équimoléculaires des deux réactifs. Les bromures quaternaires formés, tantôt gels, tantôt cristallisés, ont ensuite été traités par un excès d'oxyde d'argent, en solution aqueuse ou alcoolique, et les dérivés bétainiques isolés de leurs solutions par concentration dans le vide à température aussi basse que possible.

A l'exception de l'ester éthylique, d'ailleurs très soluble, tous les esters gras de l'acide diéthylbétaino-acétique sont incristallisables et ne se prêtent donc pas à des déterminations de rendement : l'éther menthylique-*l*, par contre, est cristallisé, peu soluble dans l'acétate d'éthyle, et se laisse facilement isoler et doser ; or il se forme avec le même rendement (plus de 90 0/0) *toutes choses égales d'ailleurs*, à partir du diéthylamino-acétate d'éthyle et du bromacétate de menthyle, d'une part, à partir du diéthylamino-acétate de menthyle-*l* et du bromacétate d'éthyle, d'autre part. Il ne semble donc pas qu'il existe, dans ce cas, deux bromures stéréo-isomères.

Il en est tout autrement pour les esters benzylméthyl-bétaino-acétiques qui sont tous deux cristallisés et dont l'un (ester menthylique-*l*) est très soluble dans l'acétate de méthyle bouillant, tandis que l'autre (ester éthylique) est pratiquement insoluble. C'est ce que montrent les chiffres suivants :

Réactions	Rendements	
	Ester éthylique	Ester menthylique
bromacétate d'éthyle + Benzylméthylamino-acétate de menthyle.	11,6 g.	3,5 g.
bromacétate de menthyle + Benzylméthylamino-acétate d'éthyle.	7,3 g.	5,5 g.

Ces résultats sont d'autant plus significatifs que les deux bromures quaternaires se forment avec des rendements supérieurs à 90 0/0, qu'ils sont l'un et l'autre cristallisés et purifiables par des lavages à l'éther anhydre, et que les traitements par l'oxyde d'argent ont été effectués sur les mêmes poids de bromures purs, dans des conditions identiques de milieu (alcool à 95 0/0) et de temps (coulé après la mise en réaction des esters bromés et aminés 5 jours). Il convient en outre de signaler que la quantité plus forte d'ester éthylique produit dans la première réaction est en accord avec les conceptions structurales de Jones.

De ce fait, les recherches de M^{lle} Lesne apportent une nouvelle confirmation du fait prévu par Le Bel et établi expérimentalement par M^{me} Guaisnet-Pilaud, à savoir qu'il est possible d'obtenir des stéréo-isomères géométriques des composés de l'azote pentavalent asymétrique en intervertissant l'ordre de fixation des groupements hydrocarbonés.

M^{lle} Lesne a eu, en outre, l'occasion de faire deux observations intéressantes relativement aux réactions qu'elle a utilisées.

En premier lieu, elle a montré que l'action de l'oxyde d'argent sur les bromures quaternaires à fonction ester dépend essentiellement du milieu dans lequel elle a lieu. Ainsi, en milieu aqueux ou alcoolique dilué, des deux fonctions esters éthylique et menthylique, c'est de beaucoup la première qui est la plus aisément saponifiable et qui se prête le mieux à la cyclisation bétainique; en solution dans l'alcool fort, c'est l'inverse qui a lieu. et si l'on opère dans l'alcool absolu, l'ester éthylique n'est plus du tout saponifié. Cette influence de l'eau a été mise en évidence d'une façon très nette dans des expériences comparatives effectuées sur le produit de la combinaison du bromacétate de menthylique-*l* avec le benzylméthylamino-acétate d'éthyle :

Solvant	Rendement en benzylméthylbétaino- acétate de menthyle (rapporté au même poids de bromure quaternaire)
I. Alcool absolu	Néant
II. Alcool à 95 0/0	3,5 g.
III. Alcool à 70 0/0	18 g.

Dans les essais II et III, la quantité d'ester éthylique formé a été sensiblement la même (11,6 g. et 11 g.).

La deuxième observation est la suivante :

M^{lle} Lesne a constaté que le rendement en ester bétainique dépend aussi, toutes choses égales d'ailleurs, du temps qui s'est écoulé entre le moment où l'on mélange les deux réactifs et celui où l'on effectue le traitement par l'oxyde d'argent. C'est ce que montrent les chiffres suivants qui se rapportent au bromure résultant de la combinaison du diéthylamino-acétate d'éthyle avec le bromacétate de menthylique-*l*.

	Rendement en diéthylbétainoacétate de menthyle
Traitement après 3 jours . .	30 0/0
— — 15 jours . .	93 0/0

Dans les deux expériences la combinaison des deux réactifs était totale, car le gel s'est dissous intégralement dans l'eau; la seule différence constatée a été que le gel, resté tel dans le premier cas, avait commencé à cristalliser dans le second.

On est ainsi conduit à admettre que les produits d'addition des esters halogénés avec les esters aminés tertiaires ne sont pas immédiatement susceptibles de cyclisation bétainique, mais qu'ils subissent plus ou moins vite une évolution qui consiste probablement en un changement de structure et qui les rend aptes à subir cette cyclisation.

Des évolutions de ce genre ont d'ailleurs été signalées par M^{me} Guaisnet-Pilaud qui a montré en outre qu'elles sont suivies, à plus longue échéance, par des transformations plus profondes, telles que la double dissociation de Wedekind, ou encore une dissociation simple aboutissant à des esters autres que ceux qui ont été mis en réaction.

L'étude des esters bétainiques a été reprise dès la rentrée d'octobre dans le but de voir si la synthèse asymétrique de Marckwald et Mackenzie s'appliquait aux dérivés de l'azote pentavalent asymétrique.

A ce point de vue, les résultats ont été jusqu'ici négatifs, mais certaines constatations ont été faites qui présentent un intérêt au point de vue de l'isométrie géométrique des composés azotés.

Les essais dont il s'agit ont porté sur les esters diméthyl- et menthyl-éthyl- des acides diméthyl-, dipropyl-, méthyléthyl-méthylpropyl- et benzylméthyl-aminoacétiques, sur les bromures quaternaires formés par combinaison des précédents avec les bromacétates d'éthyle et de menthyle-*l* et sur les esters bétainiques qui dérivent de ces bromures.

La préparation des bromures eux-mêmes a été réalisée dans les conditions indiquées plus haut; toutefois la marche de la réaction a été étudiée par la méthode des tubes gradués de M^{me} Guaisnet-Pilaud,

Sans entrer dans le détail de ces recherches qui ne sont d'ailleurs pas encore complètement achevées, on en indiquera ici trois principaux résultats.

1° L'observation directe des tubes a permis de confirmer l'évolution de la forme primitive du bromure quaternaire, notamment par cristallisation du gel.

Le cas le plus typique est celui du bromure résultant de la combinaison du bromacétate de menthyle avec le diméthylaminoacétate de menthyle. Après 24 heures, la contraction ayant cessé d'augmenter, il suffit de porter le gel qui est devenu très dur pendant quelques minutes à une température inférieure à 100°, pour provoquer sa transformation intégrale en une masse cristallisée; le phénomène est tellement brusque que le récipient, quelle que soit sa forme (tube ou fiole conique) est complètement brisé (1). Il restera à comparer les deux produits au point de vue de leur aptitude à la cyclisation bétainique.

2° L'obtention d'esters bétainiques différents à partir d'un même bromure est conditionnée par l'existence d'un atome d'azote asymétrique

Ainsi, tandis que les bromures quaternaires obtenus à partir des esters diéthylamino-acétiques qu'ils soient mixtes (éthyl-menthyl- ou homogènes (diméthyl-)), ne fournissent, comme l'a montré M^{lle} Lesne, qu'un seul et même diéthylbétaino-acétate de menthyle, les bromures préparés avec les esters méthyléthylamino-acétiques conduisent dans tous les cas à deux méthyléthylbétaino-acétates de menthyle; ceux-ci diffèrent par leur composition (l'un est anhydre, l'autre monohydraté), leur point de fusion (175° et 162°), leur pouvoir rotatoire spécifique (— 50° et — 45°) et enfin leur stabilité (—) l'ester anhydre se transforme en ester monohydraté sous l'influence des acides forts).

(1) Depuis lors il a été constaté que la même transformation brutale a lieu déjà à froid lorsqu'on opère sur une centaine de grammes de matière.

L'isomérisie des bromures méthyléthylés est donc du type de celle découverte par M^{me} Guaisnet-Pilaud chez les dérivés phénylméthyléthylés et phénylméthylpropylés ; ceux-ci sont aussi complètement asymétriques ; d'autre part on n'a jamais pu obtenir deux phényldiméthylbétaines, ce qui justifie la conclusion que l'existence d'isomères géométriques est conditionnée par l'asymétrie complète de l'atome d'azote.

3° *La formation de bromures quaternaires cristallisés homogènes* est limitée, pour les éthers diméthylés du moins, au cas où l'ester aminé tertiaire dont ils dérivent est *symétrique* (diméthyl-, diéthyl-, dipropylamino-acétates de menthyle). Si cet éther aminé est *dissymétrique* (méthyléthyl-, méthylpropyl-, benzylméthylamino-acétates de menthyle), on obtient au contraire un *gel incristallisable*, même sous l'influence de la chaleur qui en provoque d'abord la fluidification, puis la dissociation en deux couches dont l'une peut cristalliser partiellement après refroidissement.

Il paraît fort probable que cette différence de comportement n'est en fait qu'une autre manifestation de la présence ou de l'absence de stéréoisomères mentionnées plus haut.

D'ailleurs des phénomènes du même ordre ont déjà été signalés. Ainsi M. Delépine (1) a montré que les irido-trioxalates d'argent et de potassium actifs sont amorphes, tandis que le sel racémique, plus symétrique, est cristallisé.

Plus récemment, M^{me} Guaisnet-Pilaud (*loc. cit.*) a observé que les silicotungstates de phénylméthyléthyl- et de phénylméthylpropylbétaines se présentent sous la forme de grains arrondis, tandis que ceux des phényldiméthyl- et phényldiéthylbétaines sont bien cristallisés et possèdent des faces et des dièdres bien définis. Dans ce dernier cas encore, on est en droit de rapporter ces différences à l'existence ou à la non-existence de stéréoisomères.

B. *Etude de la teneur et de la répartition du manganèse et du titane chez Chlora perfoliata Linn.*

Le diplôme d'études supérieures présenté par P. Doyard traite d'une question de *Chimie végétale* à laquelle Le Bel s'était intéressé et dont il désirait que l'étude soit poursuivie en même temps que celle de l'isomérisie des composés azotés.

Ce travail est en fait la continuation des recherches que M^{me} Guaisnet-Pilaud avait entreprises dès 1928 sur la gentianée en question ; ces recherches, publiées en partie (2), avaient été arrêtées par la disparition à peu près totale du gisement de Massy-Palaiseau mais elles avaient abouti, entre autres, à la découverte du phénomène d'épanouissement rythmique de la corolle et de la présence du césium dans la plante, le rubidium n'étant pas décelable par la spectrographie. D'autres questions avaient simplement été abordées, notamment l'évolution des *Ptérophores* dont les chenilles vivent en parasites sur les ovaires des *Chlora*, et la détermination

(1) M. DELÉPINE *Bull. Soc. Chim.* (4), 1917, 21, 169.

(2) M^{me} GUAISNET-PILAUD *Bull. Soc. Bot. de France*, 1929, 76, 541.

des constituants minéraux autres que le césium. C'est une partie de ce dernier problème qui constitue l'objet de l'étude de P. Doyard, à savoir, la *teneur et la répartition du manganèse et du titane dans les principaux organes* (inflorescences, feuilles, tiges et racines). Ces recherches n'ont pu être entreprises que grâce à l'existence d'un gisement très riche situé près d'Erquy (Côtes-du-Nord) et qui nous a été signalé par le Professeur Langeron.

Voici les principaux résultats de ce travail qui est essentiellement analytique.

La *teneur* de la plante en manganèse et en titane est moyenne (de 1 à 3 mg. de Mn et de 1 à 2,7 mg. TiO_2 pour 100 g. de tissu sec). Quelques essais portant sur des échantillons récoltés à Massy-Palaiseau et au Beausset (Var) montrent que la nature du terrain (granitique, sablonneux ou calcaire) influe peu sur ces teneurs.

La *répartition* des deux éléments, l'un fortement, l'autre faiblement paramagnétique, rentre également dans le type le plus courant : richesse plus grande dans les organes aériens, fleurs et feuilles, moindre dans les tiges et les racines.

En ce qui concerne ces dernières, P. Doyard a pu contrôler un fait entrevu antérieurement par M^{lle} A. Cahen (1), à savoir que, lorsqu'on conserve pendant un certain temps (trois mois au moins) des plantes entières en les laissant se dessécher spontanément, on n'arrive plus à déceler de manganèse dans la racine, tandis que la teneur des fleurs sèches est supérieure à celle des fleurs fraîches. Le fait a été vérifié plusieurs fois, sans rencontrer aucune exception, sur des plantes récoltées en 1935 et analysées en 1937. Cette migration spontanée du manganèse au cours de la dessiccation sera étudiée plus complètement l'été prochain.

Les Pterophores adultes ont aussi été étudiés au point de vue de leur teneur en manganèse et en titane; bien que quelques centaines d'insectes seulement aient pu être récoltés, dont le poids sec n'atteignait pas 3 g., P. Doyard a pu établir qu'à poids égal les papillons sont plus riches que la plante en les deux éléments.

Le *dosage du manganèse*, effectué par la méthode colorimétrique de Marshall-Bertrand, n'a présenté aucune difficulté. Il n'en a pas été de même, au début, pour le *titane* qui a été dosé par le procédé Weiler-Bertrand : incinération dans une capsule de platine, élimination de la silice par attaque fluorhydrique, dissolution dans l'acide sulfurique dilué tiède, transformation de l'acide titanique en acide pertitanique par l'eau oxygénée et comparaison colorimétrique.

Or, si au cours de l'attaque par l'acide fluorhydrique et de la reprise par l'acide sulfurique, on néglige certaines précautions assurant l'élimination totale du premier acide, précautions sur lesquelles les auteurs précités n'ont peut-être pas suffisamment insisté, on perd probablement sous forme de fluorure volatil, une partie ou même la totalité du titane des cendres. Celui-ci se comporte à cet égard autrement que l'acide titanique préparé à partir du fluoritanate de potassium; P. Doyard a pu en effet confirmer les indi-

(1) M^{lle} A. CAHEN, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1934, 1, 767.

cations de Ruff, Ipsen et Plato qui n'ont constaté, dans les mêmes conditions et avec un acide titanique d'origine minérale, aucune volatilisation de fluorure de titane.

Enfin, P. Doyard a comparé les divers procédés d'étalonnage des solutions d'acide titanique, et il a montré que c'est la méthode au *cupferron* de Bellucci et Grassi qui fournit les meilleurs résultats.

Le dosage colorimétrique du titane est, comme on le sait, empêché par la présence des sels ferriques ; on pare à cette difficulté en transformant ces derniers en phosphates complexes par addition de phosphate acide de potassium. Toutefois, comme la présence d'acide phosphorique influe légèrement sur le dosage colorimétrique, il a fallu ajouter au dosage du manganèse et du titane, celui des *phosphates* dans les divers tissus : ce dernier dosage a été effectué en général par la méthode volumétrique de Lorenz-Scheffer qui est en usage dans les Laboratoires agronomiques.

Les résultats de ces analyses révèlent une richesse assez grande d'acide phosphorique dans les cendres de *Chlora perfoliata* (de 0,1 à 0,6 g. pour 100 g. de matière sèche) ; la teneur est maxima dans les fleurs, moindre dans les feuilles, encore moindre dans les racines et minimum dans les tiges sans feuilles,

III. *Compte rendu financier.**Comptes de l'exercice 1937.*

Recettes		Dépenses	
Excédent de recettes de 1936.....	84,85	Impôts.....	11 556 "
Annuité.....	80 000	Entretien et aménagements...	4 318,30
Total.....	80 084,85	Assurances.....	1 726 "
		Personnel (2 bourses comprises).....	35 600 "
		Chauffage.....	4 887,75
		Electricité.....	3 078,55
		Gaz.....	3 943,35
		Eau de source.....	1 692,80
		Matériel de Laboratoire.....	802 "
		Produits chimiques.....	8 246,85
		Abonnements, frais de bureau, téléphone, étrennes, etc...	4 385,20
		Total des dépenses.....	80 236,80
		Excédent de dépenses à reporter sur l'exercice 1938...	151,95

IV. -- *Budget prévisionnel pour l'exercice 1938.*

impôts.....	15 000 "
Entretien de l'immeuble.....	4 000 "
Assurances.....	2 000 "
Personnel (1 bourse comprise).....	27 000 "
Chauffage.....	6 000 "
Electricité.....	5 000 "
Gaz.....	5 000 "
Eau de source.....	4 000 "
Matériel et produits chimiques.....	8 000 "
Abonnements, téléphone, étrennes, etc.....	4 000 "
Total.....	80 000 "

P. FREUNDLER.

Exécuteur testamentaire du Legs Le Bel.

*Comptes de l'exercice 1937.***Recettes.***Intérêts des titres en dépôt :*

A la Banque de France	64 467 82
A la Banque Lehideux	81 506 49
Intérêts Hypothécaires Maury	2 547 51
Bénéfice sur titres sortis au tirage	307 30
TOTAL DES RECETTES	98 829 12

Dépenses.

Versement à la Fondation Le Bel	80 000 "
Rente Frélin-Matout	4 000 "
Impôts des Eyzies	362 "
Assurances des Eyzies	54 40
Droits de garde des titres et frais de banque	957 40
Facture Dupont (impression d'un mémoire de stéréochimie-Jaeger	3 121 05
TOTAL DES DÉPENSES	88 494 85
Excédent des Recettes	10 334 27
TOTAL	98 829 12

Compte de Caisse.

Capital (espèces provenant de la liquidation de la Succession Le Bel (1932)	17 568 33
Somme disponible au 31 Décembre 1936	37 398 15
Excédent de recettes 1937	10 334 27
TOTAL	65 300 75
 A la Banque de France	50 382 90
Chez Lehideux et C ^o	13 394 35
A ajouter remboursement 50 fr. de Rente 5 0/0 1920	1 447 "
Espèces	65 224 25
 (Espèces en banque ou caisse)	76 50
(Espèces en banque ou caisse)	65 300 75

Société chimique de France. — Section de Marseille.

SÉANCE DU 18 FÉVRIER 1938 à 14 h. 30.

Présidence de M. E. RAYMOND, Président.

Il est procédé au renouvellement du Bureau, qui sera composé pour l'année 1938 de :

Président :	MM. E. RAYMOND :
Vice-Président :	J. ROCHE :
Secrétaire :	E. CALVET :
Trésorier :	ARNOLD :

Sur la remarque d'Ostwald relative à l'évolution des systèmes.

M. A. TIAN rappelle l'importance de cette remarque et est amené à chercher un exemple de vérification correct et vraiment démonstratif. Il propose la précipitation de l'iodure mercurique. En modifiant les conditions de l'expérience, on peut montrer sur cet exemple que la règle d'Ostwald n'a rien d'absolu et doit nécessairement présenter des exceptions.

Un mémoire paraîtra au *Bulletin*.

M. J. ROCHE présente la communication suivante :

*Composition et propriétés des pigments respiratoires
et classification zoologique.*

Le pigment respiratoire d'un Cyclostome, la Lamproie marine, contient le même groupement prosthétique (protohématine) que les hémoglobines de tous les Vertébrés supérieurs aux cyclostomes dans la classification zoologique. En revanche, son constituant protéique est différent de celui présent dans les hémoglobines, mais voisin de celui des érythrocnorines (hémoglobines des Invertébrés). Son point isoélectrique ($p_{Hi} = 5,8$) et son poids moléculaire (17.000) sont du même ordre de grandeur que ceux de ces derniers pigments, aussi doit-on considérer que le chromoprotéide étudié est une érythrocnorine.

Ces observations et d'autres, plus fragmentaires, de Svedberg tendent à montrer que, seuls parmi les Vertébrés, les Cyclostomes ont une érythrocnorine, analogue à celle des Invertébrés, comme pigment respiratoire. Un tel fait est en accord avec les tendances actuelles des Zoologistes suivant lesquelles les Cyclostomes constitueraient une classe particulière d'animaux, distincts des Poissons, à la base de l'embranchement des Vertébrés.

Sur le dosage de la vitamine A en présence de carotène,
par A. CHEVALLIER et Y. CHORON.

Dans des publications précédentes nous avons indiqué comment on pouvait doser de très petites quantités de vitamine A par la spectrophotométrie dans l'ultra-violet. Cependant ce dosage devient délicat lorsqu'on a affaire à un milieu comme le sang qui renferme des proportions importantes de stérols et de caroténoides.

Il est nécessaire de pouvoir apprécier la part que ces substances présentent dans l'absorption de la région 3300-3200 Å. Avec P. Dubouloz nous avons publié antérieurement une technique reposant sur la destruction photochimique de la vitamine A par la raie 3650 du mercure. Cette méthode repose sur le fait que les produits de destruction de la vitamine A compensent la diminution de l'absorption aux points 3650 et 2900, de sorte que ceux-ci ne sont pas modifiés. Par contre à 3250 les produits de destruction représentent les $\frac{2}{3}$ de l'absorption de la vitamine A primitive. Il suffit donc de multiplier l'abaissement de 3250 par 3 pour obtenir le dosage de la vitamine A.

Cependant l'expérience montre que ce procédé, excellent quand le milieu ne contient pas de caroténoides, n'est plus applicable quand le milieu en renferme des quantités notables. C'est précisément ce qui se produit souvent pour le sang.

Nous avons étudié la destruction photochimique de la vitamine A en présence de β -carotène, par la raie 3650. Les résultats montrent que les produits de destruction de la vitamine A sont alors différents de ceux que nous avons décrits, en l'absence de carotène. On ne peut pas donc utiliser la règle des $\frac{2}{3}$. Cependant il est possible d'effectuer le dosage : il faut irradier la solution par rayonnement total ultra-violet d'un tube à hydrogène, jusqu'à ce que l'absorption ne varie plus. La différence de la courbe d'absorption obtenue avec la courbe primitive reproduit l'absorption de la vitamine A.

Si l'expérience est effectuée en présence du seul carotène, on retrouve après irradiation, la courbe d'absorption du carotène inchangée.

On peut donc utiliser cette méthode dans le cas du sang, mais elle n'est évidemment valable que si la différence des courbes d'absorption, avant et après irradiation, permet de construire la courbe de la vitamine A.

Quant aux stérols, leur présence n'intervient pas dans ces conditions. D'une part, leur absorption intéresse particulièrement la région 2900, d'autre part, pour apporter des modifications dans leur absorption, il faut mettre en jeu une énergie beaucoup plus considérable que celle qui suffit pour obtenir la destruction des très faibles quantités de vitamine A présente dans le sang.

Recherches sur les solubilités et le relargage.

M. E. CALVET a recherché le rôle du solvant dans la dissolution au point de vue de l'énergie mise en jeu dans la destruction du

réseau cristallin et vis-à-vis de la vitesse de dispersion des molécules dissoutes.

1° Des expériences calorimétriques décrites dans une précédente communication (*Bull. Soc. Chim.* [5], 1937, 4, 1987), permettant d'établir que toute dissolution débute par un phénomène exothermique dû à l'adsorption du solvant par le corps à dissoudre; le phénomène endothermique de la dissolution se produit ensuite.

2° Le phénomène de relargage a été utilisé pour étudier l'influence sur la solubilité de la mobilité des molécules dissoutes (sans changer l'énergie d'adsorption du solvant par le corps solide).

La loi empirique de Setschenow : $\log \frac{c}{c_e} = kS$.

(c étant la solubilité d'un corps dans l'eau pure et c_e la solubilité de ce corps en présence d'électrolyte de concentration S), représente très fidèlement le phénomène de relargage. Elle a été vérifiée sur un grand nombre de données numériques relatives à l'effet de sel tirées de la littérature et sur des expériences personnelles.

3° La présence d'électrolyte dans une solution ne modifie pas sensiblement le terme A représentant l'énergie mise en jeu au cours de la dissolution dans la formule donnant la solubilité c en fonction de T : $\log c = -\frac{A}{T} + B$.

Par contre le terme B est fortement modifié.

4° La mobilité des molécules dissoutes mesurée par la vitesse de passage V du soluté dans un autre solvant non miscible au premier, augmente en présence d'électrolyte, tandis que la solubilité diminue. Les vitesses V et V^e (sans et avec électrolyte) sont inversement proportionnelles aux solubilités c et c_e correspondantes; la loi de Setschenow est ainsi applicable, le rapport inverse des vitesses de passage remplaçant le rapport des solubilités.

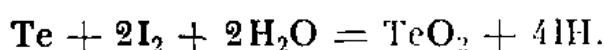
Les résultats expérimentaux qui précèdent ont permis d'ébaucher une théorie cinétique de la solubilité et du relargage qui sera exposée ultérieurement.

Dosage du tellure par iodométrie.

MM. VIGNOLI et BEN KHALED exposent ce qui suit :

Une solution contenant du tellure (à l'état d'acide ou de sel) traitée à chaud par un réducteur tel que l'acide hypophosphoreux donne un précipité noir de Te métalloïdique. Ce précipité, recueilli sur un filtre en verre d'Iéna 3 G 3, est lavé à l'eau distillée bouillie et bouillante. Traité ensuite par une solution titrée d'iode il est oxydé à l'état d'oxyde qui reste sur le filtre et l'iode passe à l'état d'acide iodhydrique.

Cette oxydation est quantitative et se fait selon l'équation :



En pratiquant l'oxydation avec un excès d'iode et en titrant

l'iode non transformé on connaît la quantité d'iode utilisé par la réaction et on déduit le tellure.

Les auteurs fixent la technique du dosage et démontrent que cette méthode volumétrique permet d'effectuer très rapidement avec une erreur de 1,5 0/0 le dosage de quantités de tellure supérieures à 1/2 milligramme.

Microdosage du sélénium en toxicologie.

MM. VIGNOLI et SAVELLI exposent ce qui suit :

De nombreux procédés de dosage du sélénium sont exposés dans la thèse de M^{lle} O. Blot (Sur la caractérisation du sélénium dans les produits chimiques et certains minéraux. Paris 1932). Ces procédés sont pour la plupart des procédés pondéraux et colorimétriques. Les procédés volumétriques s'adressent à des quantités de sélénium importantes (50 mg.).

Les auteurs ont voulu établir un procédé de dosage volumétrique permettant le titrage de très petites quantités de sélénium afin de pouvoir l'utiliser en toxicologie.

Ce procédé comprend trois temps :

1° Précipitation du sélénium par le sulfate d'hydrazine et isolement;

2° Dissolution et oxydation de ce sélénium par l'eau de brome chlorhydrique;

3° Titrage de l'acide sélénieux formé par la méthode de Muthmann et Schafer qui consiste à réduire l'acide sélénieux par l'iodure de potassium en milieu acide avec libération d'iode. On titre cet iode par une solution d'hyposulfite.

Les auteurs font l'étude critique de cette méthode et fixent les conditions (acidité, durée de réduction, etc...) dans lesquelles les différentes opérations doivent être exécutées et démontrent que cette méthode permet de titrer 1 mg. de SeO_2 avec une erreur de 1/100.

Sur le poids moléculaire des amidons.

MM. C. DUMAZERT, G. SANTONI et J. AUTRAN, admettant que les amidons sont constitués par une chaîne ouverte résultant de l'union d'un grand nombre de molécules de glucose et portant à l'une de ses extrémités une fonction aldéhyde libre, déterminent la longueur de la chaîne par le dosage microiodométrique de cette fonction aldéhyde, dosage qu'ils ont montré être réalisable avec précision sur des amidons solubles obtenus par traitement des amidons naturels par la soude. Au cours de cette dernière opération les liaisons glucosidiques sont respectées (*Soc. Chim.* (5), 1937, 4, Mémoires, p. 1988).

Cette technique appliquée à des amidons d'origines végétales diverses (arrow-root, blé, maïs, pomme de terre, riz) a montré que ceux-ci donnent quantitativement naissance à un polyholoside constitué pour chacun d'entre eux, par l'union de 20 molécules de glucose.

Il semble donc bien que, quelle que soit son origine, l'amidon soit constitué par un monomère formé d'une chaîne de 20 molécules de glucose unies par des liaisons du type glucosidique et dont le plus petit poids moléculaire est 3258. Les amidons naturels seraient des polymères de celui-ci; leur poids moléculaire serait donc $3258 \times n$.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 18 FÉVRIER 1938.

Présidence de M. AUMÉRAS, Président.

Détermination rapide et exacte de la D_t^4 d'un liquide à la balance aréométrique.

M. G. DUCH communique ce qui suit :

La balance aréométrique ou balance de Mohr-Wesphal peut, moyennant certaines précautions, entrer en concurrence avec les meilleures méthodes de détermination de la densité des liquides; elle permet des mesures expéditives mais exige, par contre, des quantités assez considérables de liquide (70 cm³ au moins); la densité exprimée est indépendante de la poussée de l'air mais une cause d'erreur importante est due à la différence ou à l'incertitude de température de l'eau qui a servi au réglage de la balance ainsi que de la température du liquide à étudier; pour l'éviter on peut opérer comme suit :

1° Après avoir mis la balance « de niveau », on équilibre le plongeur suspendu au fléau, dans l'air, en vissant ou dévissant la masacote d'équilibrage;

2° Un gros cavalier étant suspendu au crochet de suspension, on immergera le plongeur dans de l'eau distillée contenue dans un vase de Dewar. Au préalable, cette eau aura été rafraîchie par circulation d'eau de la ville autour du tube à essai qui la contenait, versée ensuite dans le vase Dewar elle s'échauffera lentement. Il suffira de lire, au moment de l'équilibre du fléau, la température t sur le thermomètre;

3° Le liquide rafraîchi, comme il vient d'être dit pour l'eau, sera placé dans le vase Dewar et l'on fera la pesée de densité D_t^4 lorsque, pendant l'échauffement lent du liquide, on lira sur le thermomètre la température t .

Il sera bon, pendant ces deux dernières opérations, d'agiter les liquides avec le thermomètre en guise d'agitateur.

*Appareil pour la détermination des « caractéristiques »
d'un thermomètre 0-360.*

Dans une précédente communication, M. G. DUCH (*Bulletin* 1937, 4, 1186) avait défini les « caractéristiques » d'un thermomètre 0-360 (e et $\frac{l}{e}$); l'auteur présente les appareils qui permettent de les déterminer avec toute la précision désirable en interpolant proportionnellement la position du ménisque mercuriel entre les deux divisions limitant l'intervalle du degré dans lequel il est situé.

Dans ce but, une petite lunette microscope est montée avec deux lentilles de la combinaison de l'objectif d'un microscope ancien modèle. La lunette ainsi réalisée possède un objectif de 15 mm. environ de foyer et un oculaire de 5 mm. Un micromètre placé dans le plan focal de l'oculaire permet les interpolations (Thèse Paris, 1937, p. 48) par sa superposition dans le champ avec l'image des divisions thermométriques et celle du ménisque.

La vision sera d'autant plus nette que le diamètre du thermomètre sera plus faible, le ménisque et les divisions n'étant pas dans le même plan. Ce microscope d'encombrement réduit (10 mm. de diamètre et 50 mm. de long) se place indifféremment dans l'une des douilles-supports des appareils d'étalonnage suivants :

1° Appareil pour la détermination de « l'état e ». Il est formé d'un vase Dewar de 100 mm. de haut, 40 mm. de diamètre extérieur, 25 mm. de diamètre intérieur, percé au fond d'un trou de 5 à 7 mm. de diamètre. Il est rempli, à moitié, de glace ou de neige. Un thermomètre, monté dans le bouchon, a son réservoir immergé jusqu'à un niveau légèrement au-dessous de zéro. Un collier embrassant le vase Dewar porte une douille destinée à recevoir le microscope de visée; dans son prolongement se place une petite lampe alimentée sous 4 volts par un transformateur ;

2° Appareil pour la détermination de « l'état $\frac{l}{e}$ ». C'est un ballon à va et vient à point d'ébullition de Berthelot de 25 cm. de hauteur de col et de 100 cm³ de capacité. Une pince porte la douille destinée au petit microscope et un dispositif d'éclairage par transmission comme précédemment. Pendant l'ébullition, l'eau se condense en fines gouttelettes contre la paroi interne du col, rendant les lectures impossibles si on ne l'évapore pas par une source de chaleur extérieure. Ce résultat est obtenu par deux fils parallèles de nichrome de 30 centièmes de diamètre passant de part et d'autre du champ de visée, suivant deux génératrices du col; ces fils sont attachés à deux colliers-bornes et sont alimentés par le transformateur d'éclairage de l'ampoule; ces fils fonctionnent à la manière des anti-givre des pare-brise d'automobiles.

*Renforcement des images argentiques en noir et en couleur
par fixation de matières colorantes.*

M. SEYEWETZ a utilisé la fixation de certaines matières colorantes basiques sur l'argent, après mordantage, pour intensifier les images

photographiques de faible densité, au moyen de trois colorants basiques primaires : Rhodamine S, Thioflavine T et Bleu de méthylène, mélangés en proportions convenables pour obtenir une teinte neutre.

Non seulement ce renforcement des phototypes produit une intensification supérieure à celle des meilleurs renforçateurs minéraux connus tels que les sels mercuriques et cela, avec une grande facilité sans risquer de tacher les images, mais la fixation a lieu d'une façon homogène sans modifier la gradation de l'image. En outre, ce mode d'intensification est le seul qui n'augmente pas la grosseur des grains d'argent.

Cette propriété permet d'utiliser ce chromorenforçateur pour intensifier les films de petit format, destinés à être fortement agrandis, dont la granulation doit être aussi faible que possible pour qu'elle ne soit pas visible sur l'image agrandie. Elle permet également d'utiliser, pour le développement, des révélateurs donnant des images à grains fins mais ne pouvant pas être utilisés normalement parce qu'ils fournissent des images d'une trop faible densité pour pouvoir être employés dans le tirage des positifs agrandis. L'auteur a appliqué également cette méthode de renforcement aux images argentiques à réseau trichrome (Filmcolor) lorsqu'elles sont trop faibles par suite de surexposition ou de développement trop prolongé. Ce procédé permet d'aviver les couleurs en opacifiant l'argent qui recouvre les grains colorés devant être masqués, ce qui intensifie la couleur des autres grains colorés formant l'image polychrome. Le procédé est d'une exécution simple et rapide. On mordance l'image pendant une minute environ dans une solution de thiocyanate cuivrique additionnée de citrate de sodium, puis on la traite, après rinçage pendant quelques minutes, dans la solution colorante ; on lave finalement le film à l'eau courante pour éliminer l'excès de colorant.

Du nombre atomique et de quelques propriétés physiques des éléments.

M. L. ROUGEOT expose ce qui suit :

A la suite des températures de fusion, d'ébullition, etc..., les densités des métaux alcalins, les volumes atomiques, les coefficients de dilatation sont reliés par des équations où figure le logarithme du nombre atomique Z de l'élément.

Les parachors élémentaires, les entropies atomiques relatives aux gaz rares et aux éléments halogénés sont également obtenus par des équations du type $\gamma = a + b \log_{10} Z$, a et b étant des constantes à l'intérieur d'un groupe et pour une propriété donnée. Les diamètres d'action des atomes normaux sont groupés pour plus de trois éléments sur une série de droites.

Sur l'électrolyse des phosphates métalliques.

MM. LEMARCHANDS et J. VESSEREAU constatent que les oxydes métalliques se dissolvent facilement dans le méta- et le pyrophos-

phate de sodium fondus, en donnant soit des composés définis, en général bien cristallisés, soit des mélanges eutectiques. Il est intéressant d'électrolyser ces derniers qui fondent à basse température et dans lesquels l'oxyde est simplement dissous et non combiné.

L'électrolyse des eutectiques contenant l'oxyde de nickel et l'oxyde de cobalt permet de préparer les phosphores PNi_2 et PCo_2 . Le métal, obtenu par électrolyse primaire, réduit le bain et donne le phosphore correspondant.

L'électrolyse de l'oxyde de plomb permet d'obtenir du plomb avec un rendement en courant de 40 0/0; celle de l'oxyde cuivrique permet de préparer du cuivre, légèrement phosphoreux avec un rendement pouvant atteindre 95 0/0.

L'électrolyse de l'oxyde stannique donne de l'étain métallique, rendement 40 0/0, avec formation intermédiaire d'oxyde stanneux; celle de l'acide vanadique donne du phosphore de vanadium avec formation simultanée d'un phosphate double de sodium et de vanadium trivalent $\text{P}_2\text{O}_7\text{NaV}$.

Les valeurs du potentiel de décomposition des différents oxydes calculées à l'aide de la relation de Thomson :

$$e_i = \frac{JQ_i}{nF}$$

sont en accord avec les résultats trouvés expérimentalement.

Ces recherches sont poursuivies et un mémoire détaillé paraîtra ultérieurement dans le *Bulletin*.

Société chimique de France (Section de Strasbourg)

SÉANCE DU 19 FÉVRIER 1938,

Sous la Présidence de M. HUGEL.

Renouvellement du Bureau.

Président : M. KIRRMANN.

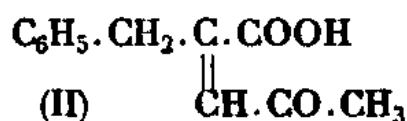
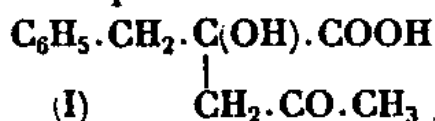
Secrétaire-Trésorier : M. GROH.

Spectres Raman de quelques dérivés de l'acroléine.

M. KIRRMANN expose les particularités des spectres Raman des composés étudiés dans sa dernière communication sur la transposition allylique : acétate d'allylidène, acéto-chlorure d'allylidène, chlorure de β -acétoxy-allyle. Le spectre confirme la structure des deux chlorures isomères. La même transposition est mise en évidence par les spectres dans les dérivés de l'aldéhyde crotonique. Ces données sont complétées par les spectres du diacétate d'éthylidène et de l'acétate de vinyle. Un mémoire paraîtra prochainement.

*Sur le produit de condensation de l'acétone avec l'acide
phénylpyruvique, par P. CORDIER.*

L'auteur rappelle que M. J. Bougault a montré que la condensation de l'acétone avec l'acide benzylpyruvique s'effectue aisément en milieu alcalin et donne naissance au produit de cétolisation, l'acide α -alcool- γ -cétonique, facilement deshydraté en acide éthylénique cétonique. La même réaction s'effectue plus difficilement avec l'acide phénylpyruvique, l'emploi de carbonate de potassium comme agent de condensation est préférable à celui de la potasse ou de la soude. Le produit obtenu est l'acide α -alcool- γ -cétonique (I), il est facilement deshydraté en acide éthylénique ; des expériences en cours permettent de penser que ce dernier corps doit avoir la structure répondant au schéma (II).



*Sur quelques thioémétiques bismathés,
par MM. VOLMAR et MAHLER.*

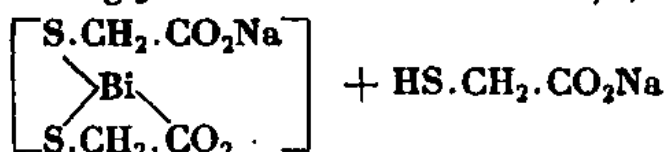
Reprenant les travaux des Claessen (*Lieb. Ann.*, t. 187, p. 121) et de Rosenheim et Davidson (*Z. anorg. Chem.*, t. 41, p. 732), les auteurs ont étudié, par la méthode indiquée par M. Volmar et ses élèves (*C. R.*, t. 196, p. 355), la fixation de l'hydroxyde de bismuth sur quelques thioalcools. Ils sont arrivés aux résultats suivants :

1° L'hydrate du bismuth est susceptible de se combiner avec l'acide thioglycolique, comme avec l'acide glycolique. Les courbes de fixation en fonction du temps, de la température et de la neutralisation progressive ont la même allure, mais dans ce dernier cas, le maximum de fixation correspond non à un mélange équimoléculaire d'acide et du sel alcalin, mais à un mélange plus complexe de trois parties de sel et de deux parties d'acide, montrant que le thioémétique proprement dit s'y trouve uni à un excès de sel alcalin ;

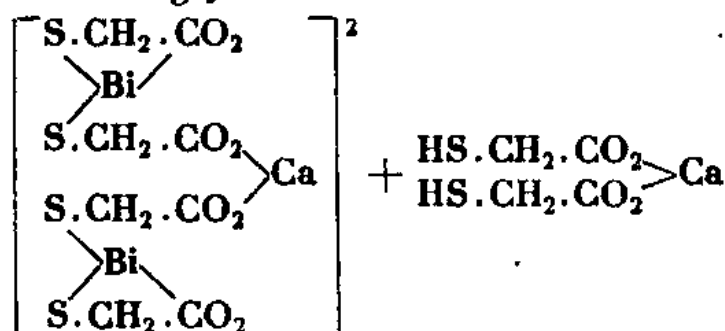
2° L'acide thiolactique se comporte comme l'acide thioglycolique, et les courbes obtenues sont sensiblement les mêmes.

Les auteurs ont pu isoler à l'état de pureté :

1° Le bismuthothioglycolate de sodium. F. 107°,5 ;

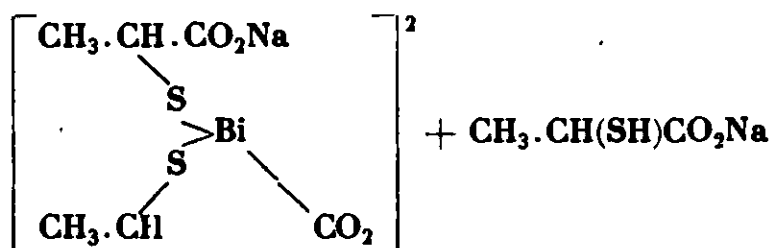


2° Les bismuthothioglycolates de calcium et de baryum ;



Ces bismuthothioglycolates se présentent sous la forme d'aiguilles jaunes, solubles dans l'eau, peu dans les solvants organiques. Leurs solutions aqueuses sont assez stables pour pouvoir être portées à l'ébullition sans être hydrolysées, elles sont décomposées par les acides et les alcalis ;

8° Le *bismuthothirolactate de sodium*. F. 133-134°.



Nous avons obtenu également les bismuthothirolactates de calcium et de baryum, mais il ne nous a pas été possible de les purifier suffisamment ; ces composés sont beaucoup moins stables que les bismuthothioglycolates et s'hydrolysent bien plus facilement.

Dosage volumétrique du bismuth dans ses composés organiques, par MM. VOLMAR et MAHLER.

En vue de pouvoir suivre aisément, au cours de nos recherches sur la formation d'émétiques et de thioémétiques bismuthés, la fixation de l'hydrate de bismuth sur les oloïques et thioïloïques, nous avons modifié la méthode indiquée par Kubina et Plichta (*Z. Anal. Chem.*, t. 72, p. 201) pour le dosage de cet élément et nous nous sommes arrêtés au mode opératoire suivant, rappelant celui employé par G. Bertrand pour le dosage du glucose, et qui nous a donné de très bons résultats et une précision supérieure au millième :

On pèse environ 0,1 g. de substance, on la dissout dans quelques centimètres cubes d'eau, on ajoute 40 cm³ de potasse trинormale et 0,2 g. de poudre d'aluminium ; on abandonne le mélange 20 minutes à la température du laboratoire, en agitant de temps en temps, puis on le porte à l'ébullition et fait bouillir pendant 4 minutes ; le précipité bien rassemblé est recueilli sur filtre d'Iéna, lavé à l'eau chaude ; on le redissout sur filtre avec 20 cm³ de solution de sulfate ferrique Bertrand et dans le filtrat on dose le fer réduit avec une solution correspondante de permanganate de potassium (1 cm³. = 0,0104 Bi).

Société chimique de France. — Section de Lille.

SÉANCE DU 19 FÉVRIER 1938.

Présidence de M. CHAUDRON.

Conférence de M. PORTEVIN, Professeur à l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures, ancien Président de la Société des Ingénieurs civils.

« Nos idées récentes sur les états de surface des métaux. »

Le Professeur PORTEVIN définit en premier lieu ce que l'on entend par la surface d'un métal, en se limitant à l'échelle microscopique et submicroscopique. Il explique quelles modifications (géométriques, cristallines ou chimiques) peut subir la surface d'une pièce au cours de son usinage, au cours de certains traitements (cémentation), et au cours de l'usure qu'elle subit pendant son emploi. Ces altérations peuvent être décelées par un appareil à amplification optique qui enregistre photographiquement le profil à étudier.

Le conférencier décrit ensuite ce que l'on observe sur une coupe transversale du métal poli, depuis le film invisible d'oxyde qui surmonte la couche amorphe créée par le polissage (couche de Beilby) jusqu'à la zone interne de texture plus ou moins fine.

Il est bien évident que l'état superficiel d'un métal a une grande influence sur certaines de ses propriétés : potentiel de dissolution, aptitude à la corrosion, passivité à l'air humide par formation de pellicule protectrice, etc... Mais il est plus intéressant de souligner, comme l'a fait le conférencier, que l'état de la surface agit fortement sur les propriétés de la masse même du métal. C'est ainsi que des travaux récents étudient l'influence du meulage sur la fragilité, et l'influence de l'état de surface sur les essais cycliques (efforts alternés par exemple).

M. le Professeur Chaudron, en remerciant le Professeur Portevin de son brillant exposé, insiste sur le fait que la connaissance parfaite de la surface des métaux nécessite encore de nombreuses études qui, sans nul doute, apporteront des éléments nouveaux à la théorie de l'état métallique et des indications utiles relatives aux conditions des alliages.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 89. — Recherches sur l'électrolyse des acides aromatiques VII (*). L'électrolyse des semi-éthers-sels de l'acide phtalique; par W. M. RODIONOW et V. C. ZVORYKINA.

(25.1.1938.)

Les auteurs ont constaté que l'électrolyse des semi-éthers-sels de l'acide phtalique prend un autre cours que l'électrolyse du phtalate de potassium. On a réussi à isoler de la solution électrolytique, avec un bon rendement, les semi-éthers-sels de l'acide 2.6-dihydrophtalique (trans). La saponification de ces éthers donne aisément l'acide 2.6-dihydrophtalique. Ce procédé peut avoir une importance pour la préparation. Outre ces produits dihydrogénés on a réussi à isoler une quantité considérable de phtalide. Les auteurs énoncent l'hypothèse que la formation de cette substance peut être expliquée par la réduction de semi-éthers-sels à l'aide d'amalgame de potassium. Cette réaction représenterait alors une grande analogie avec la réaction bien connue de Bouveau :



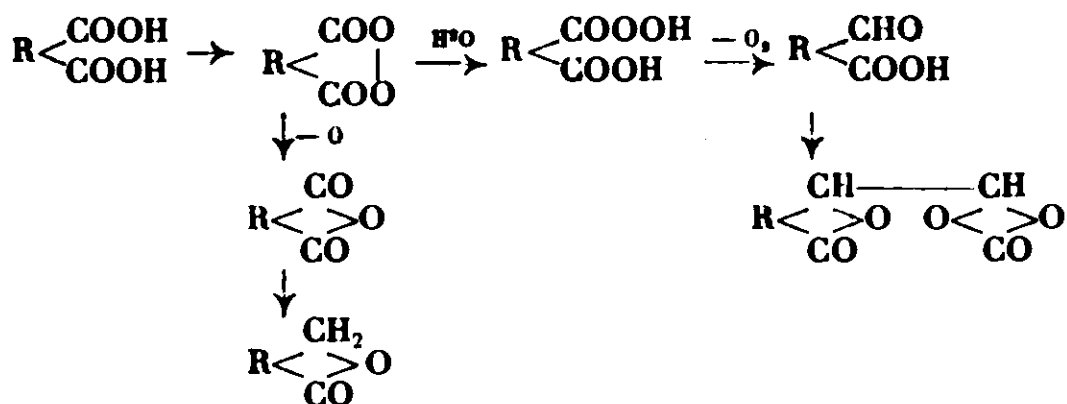
Les expériences avec les semi-éthers-sels de l'acide diméthoxyphtalique confirment cette hypothèse parce que dans ce cas on peut isoler de la solution électrolytique les deux diméthoxyphtalides isomères : la méconine et la pseudoméconine. En éliminant la possibilité de formation d'amalgame de potassium, par exemple, en remplaçant la cathode de mercure par le platine, on n'obtient aucune des produits de réduction et constate que l'électrolyse de semi-éthers-sels d'acide phtalique mène à la formation d'une petite quantité de benzoate d'éthyle (ou de méthyle), c'est-à-dire prend la direction de la réaction constatée premièrement par Shukia et Walker. La plus grande partie de l'éther se laisse isoler sans aucun changement.

Dans notre mémoire (1) sur l'électrolyse de phtalate de potassium nous avons pu constater, que ce processus donne naissance à la formation d'un assez grand nombre de substances : ainsi nous avons réussi à isoler de la solution électrolytique les combinaisons suivantes : des traces de benzaldéhyde, une quantité un peu plus grande d'acide benzoïque et d'acide benzaldéhyde-*o*-carbonique. Comme produits principaux de l'électrolyse nous avons constaté la phtalide et deux isomères hydrodiphtalyles.

Nous avons énoncé l'hypothèse, que le mécanisme de l'électrolyse peut être expliqué par les réactions simultanées de l'oxyda-

(*) Le mémoire VI est publié dans le Journal de la Chimie Générale (en russe) t. VII, (LXIX). N° 20 21, p. 2633 (1937).

tion et de la réduction, et nous avons formulé un schéma provisoire du processus, qui mène à la formation d'un peroxyde intramoléculaire. Ce dernier produit directement ou par l'intermédiaire de l'anhydride phtalique, donne naissance aux hydroxyphthalyles ou à la phtalide.



(Voir la communication V) (2).

Si cette supposition est juste, l'électrolyse des semi-éthers-sels de l'acide phtalique ne pouvant donner de pareils dérivés peroxydés, aurait de mener à la formation des combinaisons d'un autre genre.

Pour vérifier cette hypothèse nous avons préparé le sel de potassium de phtalate acide d'éthyle et l'avons soumis à l'électrolyse.

Pour chaque essai nous avons pris 40 cm³ de la solution de 25 0/0 du sel mentionné (pour la préparation de ce sel, voir la partie expérimentale), et avons exécuté l'électrolyse dans les conditions décrites dans nos mémoires précédents, c'est-à-dire avec anode de platine et cathode de mercure. Dans ce cas nous avons fait des essais parallèles avec le mercure non renouvelé, ainsi qu'avec la cathode circulante (mercure continuellement renouvelé), et avons constaté que l'état de la cathode ne change pas essentiellement les résultats principaux de l'expérience. Comme produit principal, nous avons isolé une nouvelle substance dont le rendement dépasse 50-55 0/0. Ce produit forme de longues aiguilles blanches (dans l'eau) F. 121-122°. Il se dissout dans la solution de carbonate de sodium avec un dégagement d'acide carbonique, et se laisse doser par la soude caustique. Après avoir constaté son caractère d'acide carbonique, nous l'avons saponifié et trouvé qu'après la saponification il prend une quantité double de soude caustique. L'acide dicarbonique formé fond à 222-233°. Cette dernière substance n'a pas le caractère purement aromatique parce qu'elle décolore aisément la solution de permanganate de potassium. La dernière circonstance permet de faire la supposition, que l'électrolyse dans ce cas mène à un phénomène non observé jusqu'à présent : à une réduction du noyau benzénique, c'est-à-dire, que nous avons isolé de notre liquide électrolytique le semi-éther-sel d'un acide dihydrophthalique, et après la saponification avons obtenu l'acide dihydrophthalique. La plupart des acides dihydrophthaliques ont été préparés et soigneusement décrits par Adolf v. Bayer (3). Pour ces

acides, leurs anhydrides sont très caractéristiques. Pour déchiffrer la structure de notre acide dicarbonique nous avons préparé à l'aide du chlorure d'acétyle son anhydride. Son point de fusion ($84-85^{\circ}$) et toutes ses propriétés correspondent tout à fait au point de fusion et aux propriétés de l'anhydride de l'acide 2.6-dihydro-phtalique (trans). La dernière substance a été préparée aussi d'après A. Bayer (*loc. cit.*) par la réduction de l'anhydride de l'acide phtalique à l'aide d'amalgame de sodium. La détermination du point de fusion d'un mélange de cet acide avec le produit de saponification de notre semi-éther-sel ne donna aucune dépression.

Comme l'éther acide 2.6-dihydro-phtalique n'a pas été décrit par Bayer, nous l'avons préparé synthétiquement et comparé avec le produit de l'électrolyse. Il s'est trouvé que les deux substances sont tout à fait identiques.

Le second produit, quant au rendement, est la phtalide (22-28 0/0). Nous avons réussi à isoler aussi une quantité minime d'un mélange des hydrodiphtalyles et de l'acide benzoïque. La dernière substance a été isolée sous forme de son éther.

L'électrolyse du même semi-éther avec la cathode de mercure non renouvelé, comme nous l'avons déjà mentionné, nous a donné les mêmes résultats, le rendement de la phtalide est seulement un peu plus grand et atteint 28,8 0/0, tandis que celui de l'éther de l'acide dihydro-phtalique est moindre — 51 0/0.

La préparation du semi-éther-sel de l'acide 2.6-dihydro-phtalique, comme on peut le voir dans la partie expérimentale, est une opération très simple et peut avoir une importance pour la préparation. Nous avons étendu cette réaction à un autre semi-éther-sel du même acide, ayant préparé le sel de potassium du phtalate acide de méthyle.

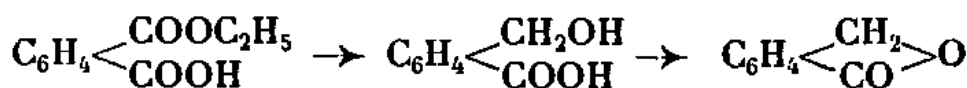
En l'électrolysant dans les mêmes conditions nous avons isolé de la solution électrolytique des produits analogues, c'est-à-dire au lieu de 2.6-dihydro-phtalate d'éthyle, le monométhyléther de cet acide F. $125-126^{\circ}$.

Pendant le travail avec ce semi-éther nous avons réussi à isoler le benzaldéhyde, que nous avons identifié sous forme de sa phénylhydrazone. Dans les essais électrolytiques, exécutés avec diaphragme, nous avons isolé sur la cathode une minime quantité de phtalide et un mélange d'acide fondant à $185-206^{\circ}$. Ce mélange décolore la solution de permanganate de potassium. Après trois cristallisations (dans l'eau) l'acide fondait à $214-216^{\circ}$ et représentait comme un mélange des acides phtaliques et dihydro-phtaliques.

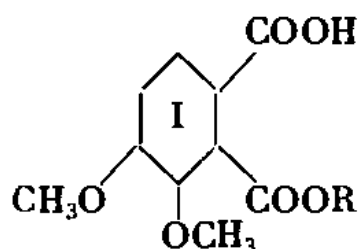
En examinant ces résultats on peut voir que l'électrolyse des éthers acides mène dans ce cas principalement à la réduction cathodique, et à ce qu'il paraît cette réduction peut aller dans deux directions : l'une n'est que la réduction à l'aide d'amalgame de potassium, tout à fait analogue à la réduction de l'anhydride phtalique, par l'amalgame de sodium, décrite dans d'autres conditions depuis longtemps par A. Bayer. Dans notre cas cette réduction nous donne le dihydro-phtalate d'éthyle et de méthyle.

On peut supposer que l'autre direction de la réaction, dépendant de la réduction de l'acide éther donnant l'acide alcool, représentera

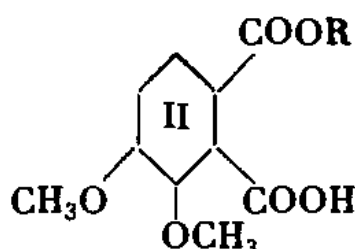
une grande analogie à la réaction Bouveau et donnera en notre cas l'acide *o*-oxyméthylbenzoïque, qui se transforme aisément en phtalide :



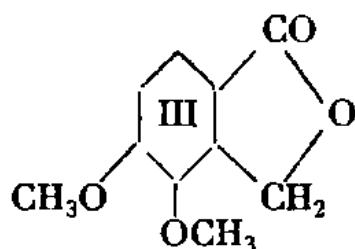
Pour justifier la dernière supposition nous avons électrolysé dans les mêmes conditions les semi-éthers de l'acide hémipinique. Ce dernier produit donne deux séries de monoéthers : α et β (I et II)



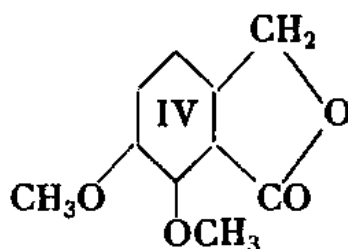
et



et ainsi peut former deux diméthylphtalides isomères : la pseudo-méconine III dérivant de l' α -éther, et la méconine IV :



et



formée par le β -éther.

Les essais ont confirmé notre hypothèse. On doit ajouter que nos expériences sont d'accord avec une observation ancienne de Mettler (4), qui a aussi trouvé que la réduction du benzoate d'éthyle et de ses produits de substitution à l'aide d'amalgame de sodium ou par l'électrolyse en solution d'acide minéral donne un bon rendement d'alcool benzylique ou de ses dérivés.

Il est intéressant de noter que l'électrolyse des α - et β -éthers hémipiniques n'a pas amené à la formation de dérivés dihydrogénés.

Comme conclusion on doit noter, que quand on élimine la possibilité de formation, quoique intermédiaire, de l'amalgame de mercure, la réaction prend une autre direction.

En électrolysant le monoéthylphtalate de potassium avec des électrodes (anode et cathode) de platine, on obtient la plus grande partie de semi-éther-sel non changé, et une petite quantité de benzoate d'éthyle c'est-à-dire la réaction de Shukla et Walker.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Préparation du monoéthylphtalate de potassium. — On neutralise l'éther monoéthylique de l'acide phtalique par la solution de la potasse dans l'alcool absolu. En exécutant cette opération on obtient toujours une petite quantité de sel neutre du phtalate de

potassium, qui est tout à fait insoluble dans l'alcool absolu. On l'essore. Le filtrat obtenu, est évaporé jusqu'à ce que sa consistance devienne visqueuse. On traite le résidu par l'éther sec, et on obtient un dépôt de fins cristaux blancs du sel de potassium. Le sel, F. 53-55°, est pur et peut être employé pour l'électrolyse.

Analyse du sel. On détermine l'indice de saponification par la méthode usuelle. Calculé pour $C_{10}H_9O_4K$ 232, trouvé 235. Le sel se conserve bien.

Electrolyse. — On prend chaque fois pour cette opération 40 cm³ d'une solution à 25 0/0 de sel de potassium dans l'eau distillée. Pour isoler les produits de l'électrolyse, on électrolyse à 5 reprises 50 g. de sel de potassium (= 43,85 du semi-éther-sel). L'ampérage : 0,25 amp., par cm³, voltage : 6-8 volts. Durée de l'essai : 55 min.; température : 18-23°; l'électrolyseur est refroidi extérieurement par de la glace broyée. Quantité de mercure : 1,5-2 kg. par 5 minutes. Un précipité blanc se sépare vers la fin de l'électrolyse. La réaction est faiblement acide. On neutralise la solution électrolytique et l'extrait par l'éther. La solution éthérée laisse après évaporation une quantité minime d'un liquide ayant l'odeur du benzoate d'éthyle. On saponifie cette substance et obtient un acide F. 122°, montrant toutes les propriétés de l'acide benzoïque. On acidule la solution électrolytique, une couche huileuse se dépose et devient bientôt cristalline. On sépare l'huile et traite la couche aqueuse de nouveau par l'éther. On ajoute le résidu après évaporation de l'éther au précipité huileux principal et on le traite par la solution du carbonate de sodium. On fait bouillir la partie insoluble après ce traitement avec de l'alcool. Presque toute la masse se dissout dans l'alcool, il reste un petit résidu insoluble F. 245-255°. On peut aisément caractériser cette substance d'après toutes ses propriétés chimiques et physiques comme un mélange de hydrodiphtalylea (voir notre communication IV) (2).

La solution alcoolique laisse après l'évaporation 6,5 g. de substance F. 72-73°. La détermination du point de fusion d'un mélange avec de la phthalide d'autre provenance ne montre aucune dépression. Rendement 28,8 0/0 de la théorie.

La solution sodique donne après acidulation une huile épaisse devenant bientôt solide. Une fois cristallisée, la substance est en longues aiguilles blanches F. 121-122°. Elle se dissout facilement dans les solutions caustiques et de carbonate de sodium ou de potassium avec dégagement de CO₂, se laisse saponifier, en formant un acide dicarbonique, et décolore la solution du permanganate de potassium.

Analyse Calculé pour $C_{10}H_8(COOC_2H_5)_2COOH$ 198, trouvé 193, 194.

On saponifie ce produit et obtient un acide dicarbonique F. 222-223°. Ses propriétés physiques et chimiques ne laissent aucun doute qu'il est identique avec l'acide trans-2.6-dihydrophthalique de Bayer.

Analyse pour $C_{10}H_8(COOH)_2$, 168; trouvé 170.

Préparation de l'anhydride de l'acide 2.6-dihydrophthalique.

On chauffe à reflux au bain-marie 2 g. de l'acide obtenu par la saponification de l'éther isolé de la solution dichlorhydrique avec 12 g. de chlorure d'acétyle jusqu'à dissolution complète. On évapore l'excès du chlorure d'acétyle au excicateur à vide : on dissout le résidu dans le chloroforme et traite la solution chloroformique par le sulfate de sodium. Après départ du chloroforme on sèche le résidu dans l'excicateur à vide sur soude caustique et de la paraffine. Paillettes blanches, F. 84-85°. Rendement 1,43 g., 80 0/0 de la théorie. La substance ne montre aucune différence avec l'anhydride de l'acide trans-2.6-dihydrophthalique, préparée d'après Bayer.

Préparation de semi-éther-sel de l'acide trans-2.6-dihydrophthalique.

On fait bouillir à reflux 1 g. de l'anhydride de l'acide susmentionné avec 10 cm³ d'alcool éthylique absolu pendant 1 heure, chasse l'excès de l'alcool et cristallise dans l'eau. On obtient 0,65 g. de la substance F. 122° et ne donnant aucune dépression avec de l'éther isolé électrolytiquement.

L'électrolyse avec le mercure non renouvelé.

On effectue l'électrolyse dans les mêmes conditions qu'avec la cathode circulante. On électrolyse à 8 reprises 80 g. de monoéthylphthalate de potassium (correspondant à 66,6 g. du semi-éther-sel), et on isole les produits de l'électrolyse comme dans l'essai précédent. Cette fois on réussit à redistiller la substance neutre; son point d'ébullition est voisin à 208-217°. En saponifiant ce liquide on obtient l'acide benzoïque. Rendement de la phthalide : 13,5 g. c'est-à-dire presque 28,8 0/0, du semi-éther-sel de l'acide 2.6-dihydrophthalique 34 g. — 51 0/0 de la théorie. On obtient dans cet essai une quantité minime (0,05 g.) de hydrodiphtalyles.

L'électrolyse du monoéthylphthalate de potassium avec diaphragme.

On met sur la cathode la solution du monoéthylate de potassium, et dans le compartiment anodique la solution du carbonate de potassium (5 0/0). L'ampérage et le voltage sont les mêmes que dans les essais sans diaphragme. La solution électrolytique est alcaline. On l'acidule et obtient un dépôt blanc, qui contient une petite quantité de phthalide et un acide F. 185-206°, dont la solution décolore la solution de permanganate. Après 3 cristallisations le point de fusion s'élève jusqu'à 214-216°. Le semi-éther-sel de l'acide phthalique ne se trouve pas dans la solution électrolytique; il s'en suit que la réaction alcaline sur la cathode favorise la saponification de l'éther-sel.

Préparation du monométhylphthalate de potassium.

On obtient ce sel sous les mêmes conditions que celles décrites dans la préparation du monoéthylphthalate. F. 65-66°.

L'électrolyse du monoéthylphthalate de potassium.

On prend pour chaque essai 60 cm³ d'une solution contenant 25 0/0 de ce sel. Les conditions de l'électrolyse sont les mêmes que dans l'expérience précédente. La réaction de la solution électrolytique est faiblement acide. On neutralise la solution et l'épuise par l'éther. La solution étherée après séchage laisse un dépôt huileux, on la traite par la vapeur d'eau et obtient un liquide avec une odeur prononcée de benzaldéhyde. On épuise de nouveau ce liquide par l'éther et mélange la solution étherée avec la solution de bisulfate de sodium. On sépare les deux couches, traite la couche aqueuse par le carbonate de sodium et de nouveau par la vapeur d'eau. On obtient dans le distillat quelques gouttes de benzaldéhyde. On réussit avec cette quantité minime à préparer sa phénylhydrazone, F. 156-158°, ne donnant aucune dépression avec la phénylhydrazone, extra préparée pour la comparaison.

Le traitement suivant est le même que dans le cas avec le monoéthylphthalate de potassium, et on obtient dans cet essai 2,15 g. de la phtalide — 17,4 0/0 de la théorie et 5,02 g. du dihydrophthalate de méthyle. Il cristallise dans l'eau formant des aiguilles plates blanches, F. 125-126°. On isole de la solution aqueuse par le traitement étheré encore 3,12 g. d'une huile ne se solidifiant pas c'est-à-dire 19,5 0/0. D'après l'étude préliminaire c'est un mélange des deux semi-éthers-sels de l'acide phtalique et dihydrophthalique.

Analyse du dihydrophthalate de méthyle. — Calculé pour C₉H₁₀O₄, 182; trouvé 184. En saponifiant cet éther on obtient le même acide, déjà décrit, F. 221-222°.

Le dihydrophthalate de méthyle préparé synthétiquement en faisant bouillir l'anhydride de l'acide dihydrophthalique avec l'alcool méthylique absolu ne donne aucune dépression de son point de fusion en mélange avec le semi-éther-sel, isolé électrolytiquement.

Préparation de l'anhydride de l'acide hémipinique.

On fait dissoudre 62 g. de l'acide hémipinique en les faisant bouillir quelques minutes avec 80 g. de l'anhydride acétique. Après refroidissement on n'obtient un dépôt épais cristallin de l'anhydride hémipinique (longues, fines lames). On l'essore et lave avec une petite quantité d'alcool et d'éther. Le produit est pur pour l'analyse, F. 169-170°. Le rendement est 54,2 g., c'est-à-dire 95 0/0 de la théorie.

Préparation de semi-éthers-sels de l'acide hémipinique.

1° L' α -éther. On fait bouillir 40 g. de l'anhydride hémipinique avec 300 cm³ d'alcool éthylique absolu pendant 4 heures au bain-

marie. On distille l'alcool, cristallise le reste dans le benzène et obtient 33 g. de semi-éther-sel, F. 146-148°.

Pour obtenir cet éther à l'état pur on prépare son sel de potassium dans les conditions susmentionnées, et le traite par l'acide chlorhydrique. Les aiguilles de l'éther ainsi purifiées fondent à 149-150°, c'est-à-dire à la même température que le β -éther, et non à 144-145°, comme il est donné dans l'ancienne littérature. La détermination du point de fusion d'un mélange de l' α - et du β -éthers donne 123-127°.

2° Le β -éther se laisse préparer le plus facilement d'après Wegscheider (5), en faisant passer le courant de ClH sec dans la solution chaude de 25 g. d'acide hémipinique dans 250 cm³ d'alcool éthylique absolu. On purifie l'éther-sel à l'aide de son sel de potassium. Le point de fusion est aussi 149-150°.

Electrolyse de β -monoéthylhémipinate de potassium.

En opérant avec 0,25 amp. par cm² et 14-18 volts, la durée de l'essai ne doit pas dépasser 20-25 min., parce que la prolongation de l'électrolyse provoque une forte résinification. La solution devient brun foncé, et l'anode se couvre d'un résidu résinifié. Le traitement de la solution électrolytique dans les conditions susmentionnées montre qu'elle ne contient qu'une petite quantité de méconine (près 10 0/0 de la théorie), une quantité considérable d'éther-sel employé non modifié (près de 36-40 0/0), et près de 20 0/0 d'une huile non identifiée.

Electrolyse de l' α -monoéthylhémipinate de potassium.

On prend pour l'électrolyse 8 g. de sel de potassium et on électrolyse 50-55 minutes sous 0,25 amp. par 2 cm² et 12-16 volts.

En traitant la solution électrolytique comme d'habitude on obtient 0,25 g. de la Ψ -méconine (près de 5 0/0 de la théorie), 5,2 g. de l'éther-sel non changé (près de 75 0/0 de la théorie), et 0,7 d'une huile non identifiée (près de 10 0/0).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) W. M. RODIONOW, W. W. LEVCHENKO et V. G. ZVORYKINA, *Bull. Soc. Chim.* (5), t. 4, p. 463.
- (2) W. M. RODIONOW et V. G. ZVORYKINA, *Bull. Soc. Chim.* (5) t. 4, p. 473.
- (3) Adolf v. BAYER, *Ann.*, t. 269, p. 145.
- (4) METTLER, *Ber.*, 1905, 38, 1745.
- (5) P. WEGSCHEIDER, *Monatsh.*, t. 41, p. 539; *Monatsh.*, t. 46, p. 141 et *Ber.*, t. 35, p. 4330.

(Laboratoire de Chimie organique de l'Institut
de médecine expérimentale de l'U. R. S. S.,
Directeur de l'Acad. N. D. Zelinsky.)

N° 90. — Déformations des angles valentiels d'après les spectres d'absorption, structures des benzocyclanones, de leurs oximes et des benzocyclène; par M^{me} P. RAMART et M. J. HOCH.

(3.2.1938.)

L'étude spectrale (U. V.) des oximes a montré que ces corps existent sous deux formes l'une *absorbante*, dont l'absorption s'accorde avec la formule classique des oximes, l'autre *transparente* dont le spectre correspond à celui d'un corps pour lequel les atomes du groupe fonctionnel sont saturés comme dans la forme iso-oxime, L'étude des spectres infra-rouges (M. et M^{me} Freyman) a confirmé la présence de la forme iso-oxime dans les solutions d'oximes *transparentes*, mais a montré qu'elle s'y trouve en proportion trop faible pour expliquer la différence d'absorption dans l'U. V. entre les oximes *transparentes* et les oximes *absorbantes*.

A la suite de recherches concernant l'effet de la cyclisation sur le spectre des molécules, l'un de nous a été conduit à penser que l'absence de « couplage » entre la fonction et le reste de la molécule est dû à une déformation des angles valentiels.

Les présentes recherches ont permis de montrer que l'existence de l'un ou de l'autre de ces isomères d'un genre spécial, dépend à la fois du nombre des radicaux situés au voisinage de la fonction et de la forme de leur chaîne.

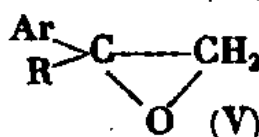
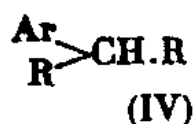
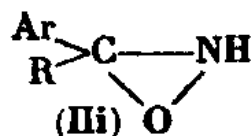
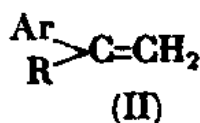
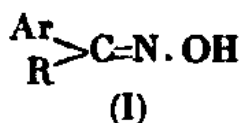
L'un de nous, avec M^{me} Grumez (1), puis avec M^{me} Bruzeau (2), après étude sur l'absorption d'un grand nombre d'oximes (principalement dans la série benzénique), était arrivée à cette conclusion que ces corps peuvent posséder non seulement la structure (I), seule généralement admise depuis longtemps (structure qui prévoit dans certains cas l'existence de deux stéréoisomères), mais aussi une forme dans laquelle le couplage, entre le groupe fonctionnel et le chromophore sur lequel il se trouve fixé, est sensiblement nul, comme c'est le cas lorsque le carbone du groupe fonctionnel est saturé.

Ces deux sortes d'oximes avaient été désignées respectivement sous les noms de forme « absorbante » et de forme « transparente ». Les spectres des oximes de la première série sont assez voisins (formes et positions des bandes) de ceux des dérivés éthyléniques obtenus en remplaçant le groupe $=N.OH$ par $=CH_2$ (ou $=CH.R$) (3). Ceci correspond bien à la présence d'un groupe non saturé, lié directement au noyau benzénique, et l'on peut, par suite, admettre que ces corps possèdent bien la structure (I).

Les oximes de la seconde série ont des absorptions tout à fait différentes de celles de la précédente; non seulement dans la position des bandes mais encore dans leur forme. Ajoutons que cette différence d'absorption entre les deux séries d'oximes est beaucoup trop importante pour qu'elle puisse être attribuée à une stéréoisomérisation *cis*- et *trans*-.

Les oximes « transparentes » ont des spectres qui sont sembla-

bles à ceux des corps obtenus en remplaçant la fonction oxime par un radical alcoyle. c'est-à-dire à des composés de formulis (IV).



Or, d'après ce que l'on connaissait jusqu'ici concernant l'absorption des substances de la série aromatique, de tels spectres n'appartiennent qu'à des substances dans lesquelles le radical aromatique est fixé sur un carbone lié lui-même à 4 atomes différents. Le spectre d'un arylépoxyéthane (V) est tout à fait voisin de celui d'une oxime « transparente ».

On fut ainsi conduit à attribuer à ces corps la forme iso-oxime (III), proposée jadis par Beckmann et depuis longtemps abandonnée, faute d'avoir pu être démontrée (la forme nitrosée n'avait pas été retenue pour des raisons d'ordre chimique).

Il est à remarquer que la forme « transparente » appartient surtout aux oximes des cétones α-trisubstituées (trialcoylacétophénone, éthers trialcoylpyruviques).

On pouvait dès lors se demander si la présence d'un carbone tertiaire, au voisinage de la fonction oxime, n'était pas responsable de la variation d'absorption entre les deux séries d'oximes. Cette hypothèse a été écartée pour la raison que, avec M^{me} Bruzeau, l'un de nous a isolé deux oximes dérivant de la diméthyldésoxybenzoïne et possédant l'une la forme « absorbante » et l'autre la forme « transparente ».

Une étude chimique de ces oximes transparentes » et « absorbantes » fut alors entreprise par M^{me} Wohl (4) et par l'un de nous (3) afin de soumettre au contrôle expérimental les hypothèses émises à la suite de l'étude spectrale de ces oximes.

Ainsi que l'on devait s'y attendre, d'après ce que l'on connaît des relations entre les propriétés chimiques et l'absorption des corps organiques, cette étude montra qu'il existe des différences profondes dans la réactivité chimique de chacune de ces séries d'oximes, sans toutefois apporter d'arguments décisifs en ce qui concerne la structure iso-oxime attribuée aux oximes de forme « transparente ».

L'existence de la forme iso-oxime fut confirmée par les récents travaux de M. et M^{me} Freymann (6) qui, ayant à la demande de l'un de nous, étudié (en solution ou à l'état liquide) l'absorption de ces mêmes oximes dans le proche infra-rouge, constatèrent la présence, dans les spectres des oximes « transparentes », de la bande du groupe NH, laquelle ne peut exister que si ces substances possèdent la formule (III) (on ne trouve pas trace de ces bandes dans le spectre des oximes « absorbantes »).

Cependant, d'après ces déterminations, la quantité de la forme iso-oxime, dans les corps étudiés, est relativement faible et ne

dépasse pas 30 0/0 alors que, d'après leur spectre ultra-violet, les solutions de ces mêmes substances devaient contenir au moins 80 0/0 de la forme iso-oxime.

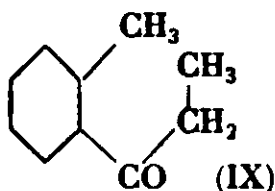
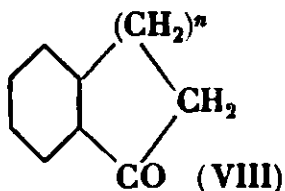
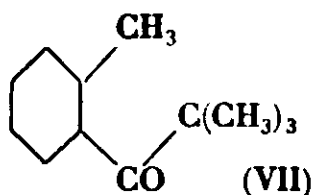
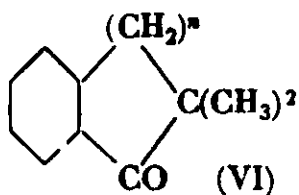
Pendant que se poursuivaient ces recherches sur la structure des oximes, l'un de nous (7) mettait en évidence, pour la première fois, que des variations d'absorption importantes pouvaient être observées dans des cas où aucune modification de structure (telle que nous la concevons ordinairement) ne pouvait être envisagée et que le phénomène observé devait être attribué soit à une déformation des angles valentiels (déformation forcée dans le cas des corps cycliques, déformation imposée par la présence des radicaux ramifiés pour les composés à chaîne ouverte) soit à un réarrangement électronique dans les atomes qui constituent le groupe fonctionnel.

Le fait que les oximes « transparentes » possèdent toujours, au voisinage du groupe fonctionnel, des radicaux ramifiés, nous ont conduit à penser que la différence d'absorption dans l'ultraviolet entre les oximes absorbantes et les oximes transparentes est due non seulement à la présence de la forme iso-oxime mais surtout à une isomérisie d'un genre spécial provenant d'une déformation des angles valentiels.

Nous avons par ailleurs entrepris l'étude spectrale des dérivés des oximes (qui paraîtra dans un prochain mémoire) et les conclusions que l'on peut tirer de ces recherches confirment ce que nous venons d'exposer.

Nous avons effectué l'analyse spectrale de quelques benzocyclanones α -diméthylées (VI) l'absorption des benzocyclanones avait déjà été étudiée). La différence dans les propriétés spectrales (et par suite dans les propriétés chimiques) de ces cétones à chaîne fermée et des cétones correspondantes à chaîne ouverte (VII), provient uniquement de ce que, par suite de la cyclisation, il se produit soit une déformation des angles valentiels soit un gauchissement du cycle.

Les mesures d'absorption des benzocyclanones (VIII) nous avaient déjà montré (10) qu'il existe entre ces substances et les cétones à chaîne ouverte qui leur correspond (IX) une différence d'absorption d'autant plus importante que le nombre d'atomes de carbone qui forment la chaîne cyclanique est plus faible : alors que le spectre de l'indanone est assez différent de celui de l'ortho méthylpropio-phénone, le spectre de cette dernière cétone est très voisin de celui de la benzosubérone.



On devait par suite prévoir des variations dans les propriétés spectrales des dérivés de ces cétones suivant le nombre d'atomes qui forment le cycle. La différence entre les propriétés des corps à chaîne ouverte et celles des corps à chaîne fermée diminuant rapidement à mesure que le nombre d'atomes de carbone engagés dans le cycle augmente.

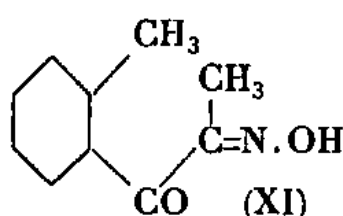
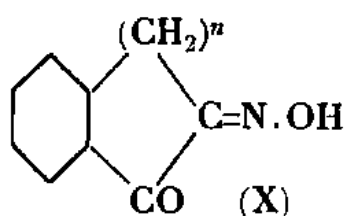
C'est bien ce que l'expérience a vérifié : la combinaison de l'hydroxylamine avec les benzocyclanones (VI) et (VIII) donne des résultats d'autant plus différents de ceux que l'on obtient dans le cas des cétones à chaîne ouverte (VII) et (IX) que le nombre de CH_2 engagés dans le cycle est plus petit.

Nous avons en effet, obtenu avec la diméthylindanone une oxime dont l'absorption correspond à celle d'un corps de structure (I). C'est le premier exemple que nous ayons rencontré d'une cétone aromatique entièrement substituée en α par des groupes alcoyles qui donne une oxime « absorbante ».

Lorsque le nombre de CH_2 présents dans le cycle augmente, tout se passe sensiblement comme dans le cas des cétones à chaîne ouverte, c'est-à-dire que la cétone non substituée donne l'oxime de structure (I) et la cétone α -disubstituée l'oxime de forme « transparente ». Cependant on note encore une différence très nette entre les oximes dérivées de la tétralone et ceux de la benzosubérone. Les solutions alcooliques des oximes de la tétralone et de l' α, α -diméthyltétralone semblent contenir respectivement les formes (I) et la forme « transparente » à l'état pur alors que les oximes de la benzosubérone et de l' α, α -diméthylbenzosubérone sont, d'après leurs spectres, en équilibre sous les deux formes (voir partie expérimentale).

Des observations tout à fait semblables concernant l'influence de la déformation des angles valentiels sur la structure des oximes ont été faites dans la série des benzocyclanediones.

Nous avons mesuré les spectres des mono-oximes des benzocyclanediones de formule (X) et nous les avons comparés au spectre de l'oxime à chaîne ouverte qui leur correspond (XI).

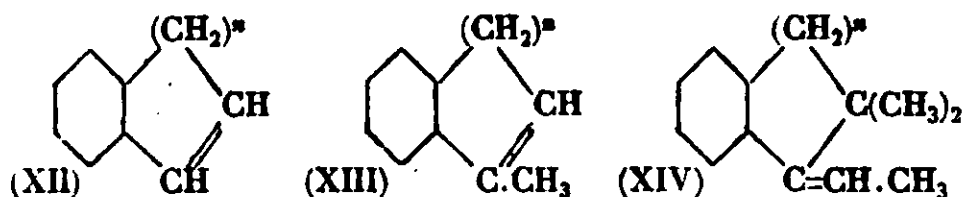


D'après les mesures d'absorption toutes les mono-oximes cycliques étudiées possèdent, en solution, la forme « absorbante », alors que les solutions de l'oxime à chaîne ouverte seraient constituées par un mélange des deux formes avec prédominance de la forme « transparente ». Il est à remarquer que les solutions de l'orthométhylpropiophénone-oxime contient, d'après les mesures spectrales, un mélange des deux formes mais surtout de la forme « transparente ».

Ainsi une déformation des angles valentiels des atomes a pour

conséquence une modification dans le spectre des molécules où ces atomes se trouvent engagés (et par suite dans leur comportement chimique). Cette modification est d'autant plus importante que la déformation est plus grande et par suite, pour les combinaisons cycliques, plus le nombre d'atomes qui forment le cycle est petit.

Enfin, nous avons préparé, à l'état aussi pur que possible et mesuré l'absorption d'un certain nombre de carbures bensocyclohexéniques (XII), (XIII) et (XIV) :



L'étude de ces carbures devait permettre de connaître l'influence réelle de la cyclisation (déformation des angles valentielles ou gauçhissement des cycles) d'une part dans le cas où les deux carbones unis par la liaison éthylénique font partie du cycle et d'autre part dans le cas où un seul de ces carbones entre dans la chaîne fermée.

Nous avons constaté que, comme pour toutes les autres séries étudiées, jusqu'ici, les déformations d'angles valentielles ont pour conséquence une modification très notable de l'absorption.

De plus, la connaissance des spectres des carbures (XIV) permettait de vérifier si l'analogie observée entre l'absorption des carbures éthyléniques (voir p. 1) et les oximes de la forme « absorbante » se poursuit dans le cas des combinaisons cycliques.

On pouvait, en effet, se demander si, par suite de la cyclisation, le remplacement du groupe $=N.OH$ par $=CH-$, présenterait du point de vue spectral le même phénomène que dans la série à chaîne ouverte.

En fait l'analogie entre le spectre d'une oxime de structure (I) et celui du carbure correspondant au remplacement de $=N.OH$ par $=CH.CH^3$ existe dans les cas où une comparaison rigoureuse a pu être faite, c'est-à-dire pour les oximes dérivant de l'indanone et de la diméthyl-indanone. Nous n'avons pu préparer les carbures dérivant du benzocycloheptène par suite de la difficulté avec laquelle on obtient les matières premières nécessaires à leur synthèse.

En résumé: il reste acquis que les oximes à l'état liquide ou en solution existent en équilibre sous les deux formes (I) et (III) dans des proportions qui dépendent, toutes choses égales d'ailleurs, du nombre et de la nature des radicaux voisins du groupe fonctionnel.

Toutefois la différence de « couleur » entre les oximes de formes « absorbante » et « transparente » doit être surtout attribuée à une déformation des angles valentielles provoquée par la présence, dans les oximes « transparentes », de radicaux ramifiés, fixés au voisinage du groupe fonctionnel; cette déformation ayant pour conséquence une modification dans le « couplage » (et par suite dans les périodes de vibration) des chromophores liés directement.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Toutes les mesures d'absorption des oximes et des carbures ont été faites sur des solutions alcooliques (alcool éthylique à 95°) aux concentrations de N/100 et N/1000. Les cétones ont été étudiées en solution alcoolique et, quand leur solubilité le permettait dans le cyclohexane.

Les courbes ont été tracées en portant en ordonnées les logarithmes des coefficients d'absorption et en abscisses les fréquences avec indications des longueurs d'ondes correspondantes.

A. Oximes.

Série de l'indanone. — La figure 1 contient les courbes des oximes de l'indanone (courbe 1) et de l' α,α -diméthylindanone (courbe 2). Les deux courbes ont la même allure : les coefficients d'absorption de la diméthylindanone-oxime sont seulement un peu plus faibles que ceux de l'indanone-oxime. L'influence des deux groupes méthyle se traduit donc par une diminution relativement faible de l'absorption, à moins de supposer que la solution de diméthylindanone-oxime contienne une certaine quantité de la forme « transparente » de cette oxime.

La même figure contient les courbes de l'éthylidène-1-diméthyl-2,2-hydrindène (courbe 3) et de l'hydrindène (courbe 4). La « couleur » du carbure éthylénique se montre, exactement comme dans le cas des acétophénone-oximes, semblable (forme et position des bandes) à celle des oximes. Ces deux oximes ont l'un et l'autre la forme « absorbante ».

Série de la tétralone. — Le spectre de la tétralone-oxime (fig. 2, courbe 1) et celui de l' α,α -diméthyltétralone-oxime sont tout à fait différents. Le spectre de la tétralone-oxime correspond à une oxime de forme « absorbante » alors que celui du dérivé disubstitué correspond à une oxime de forme « transparente ». Il semblerait, d'après ces courbes, que chacune des deux formes existe dans les solutions à l'état sensiblement pur.

En effet, alors que la courbe de la tétralone-oxime se rapproche (forme et position des bandes) de celle de l'éthylidène-1-diméthyl-2,2-tétraline, le spectre de la diméthyltétralone-oxime est pratiquement identique à celui de l'hydrindène. Pourtant, comme d'après les recherches de M. et M^{me} Freymann, les solutions de cette oxime contiennent tout ou plus 30 0/0 de la forme iso-oxime, s'il existait une proportion notable de la forme « absorbante » la courbe de ce mélange devrait être très différente. Il faut donc admettre que la solution contient, en grande partie, la forme « transparente » de l'oxime pour laquelle le « couplage » entre le noyau aromatique et la fonction oxime est devenu nul.

Série de la benzosubérone. — Sur la figure 3 se trouvent tracées

les courbes de la benzosubérone-oxime (*) (courbe 1) et de l' α,α -diméthyl-benzosubérone-oxime (courbe 2).

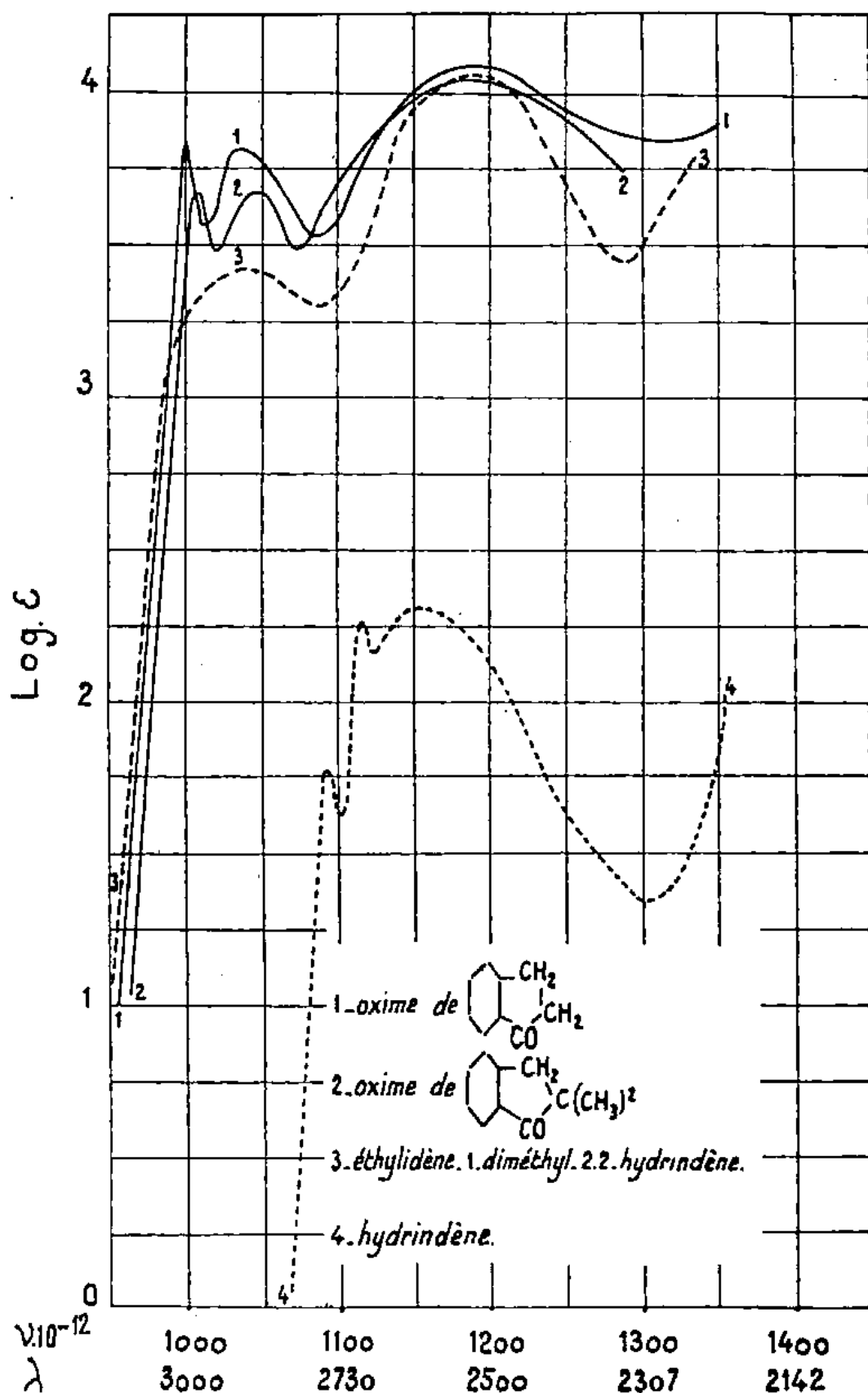


Fig. 1

(*) Les courbes d'absorption des oximes de l'indanone, de la tétraloue et de la benzosubérone ont été publiées par nous, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1985. 2, 327.

Ici, comme dans la série à chaîne ouverte (o-méthylacétophénone-oxime), il semble que ces oximes se trouvent en équilibre sous les deux formes « absorbantes » et « transparentes ». La solution alcoolique de la benzosubérone-oxime contiendrait surtout la forme « absorbante » et celle de l'a.a.-diméthylbenzosubérone-oxime sur-

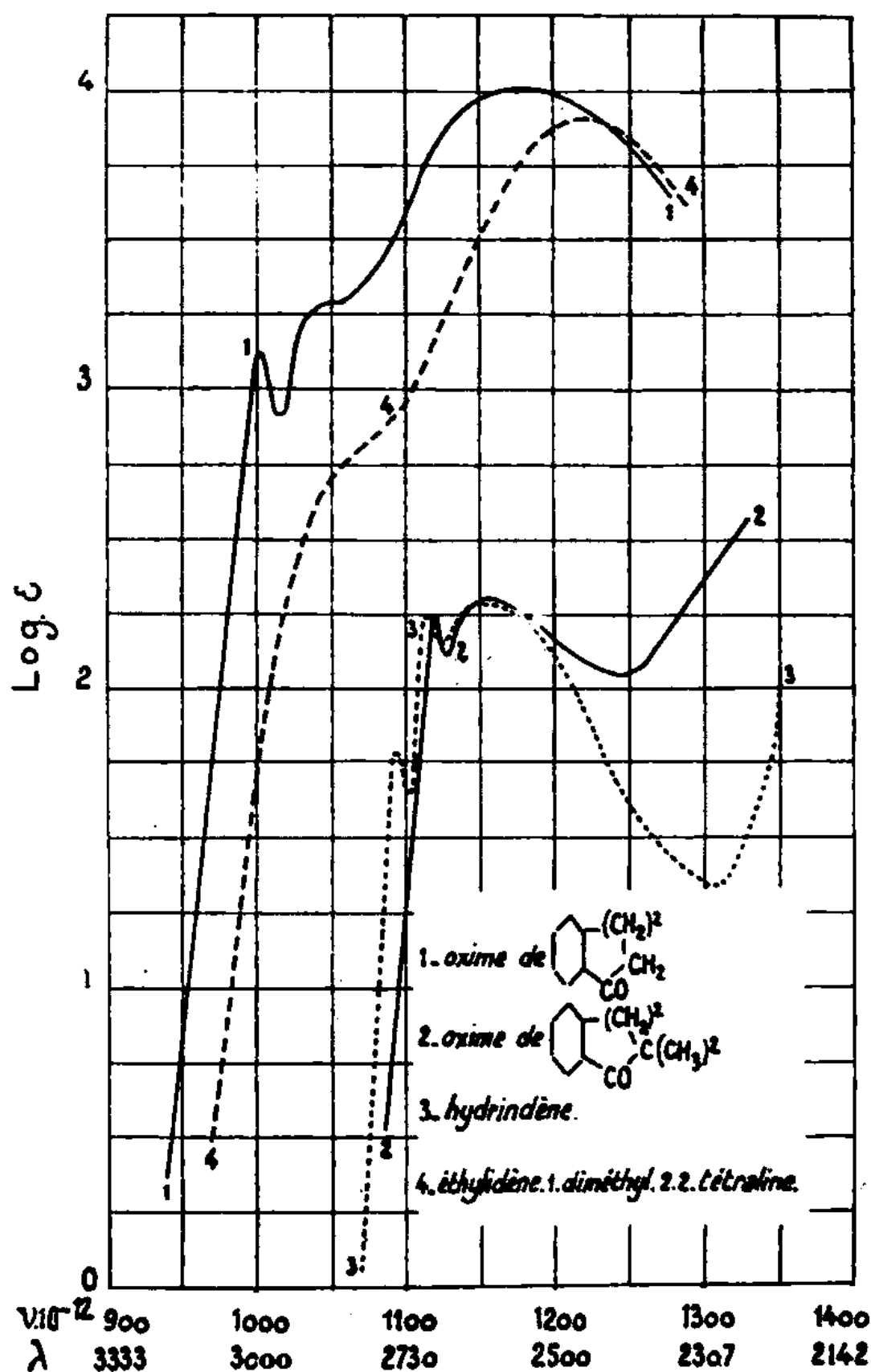


Fig. 2

tout la forme « transparente » : la courbe d'absorption de la benzo-subérone-oxime est en effet assez voisine de celle de l'éthylidène-1-diméthyl-2.2-tétraline (courbe 3), alors que la courbe de la diméthylbenzosubérént-oxime se rapproche de la courbe de l'hydrindène (courbe 4).

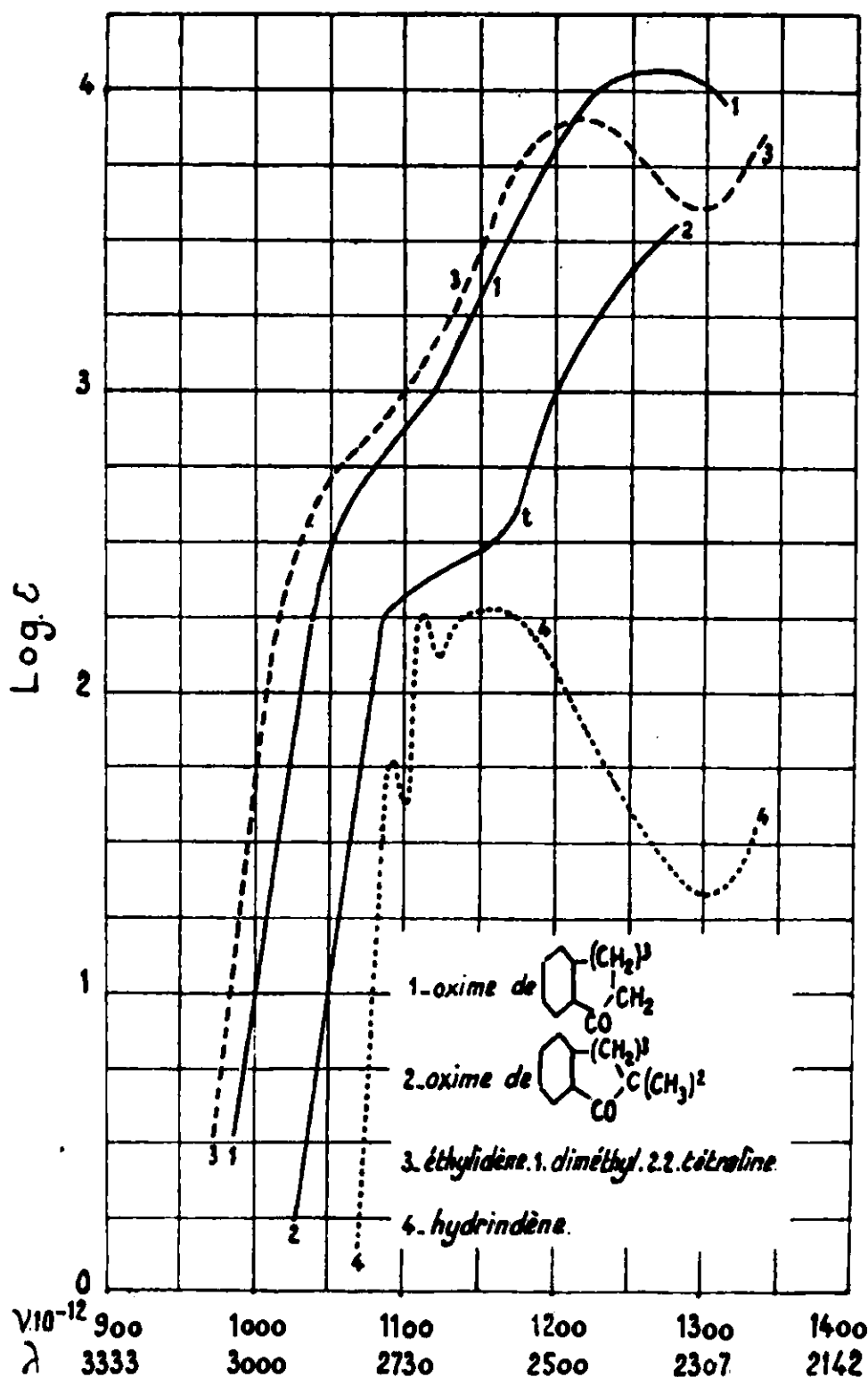
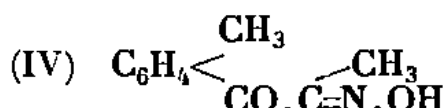
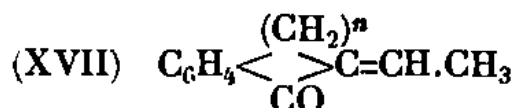
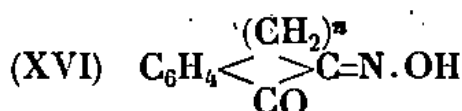
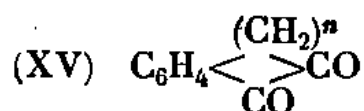


Fig. 3

Série des benzocyclanediones. — Les solutions des mono-oximes (XVI) des monocyclanediones (XV) contiennent, tout au moins en majeure partie la forme « absorbante ».



Si, en effet, le « couplage » entre la fonction oxime et le chromophore auquel elle se trouve liée était sensiblement nul, comme c'est le cas pour la forme « transparente » des oximes, le spectre de chacun de ces corps devrait être voisin de la benzocyclanone ayant même nombre d'atomes de carbone sur la chaîne cyclanique. Or, il n'en est rien comme on peut le voir sur la figure 6 qui contient les courbes de l'isonitroso-indanone (courbe 1), et de l'indanone (courbe 5). Par contre, la courbe de l'isonitrosoindanone est très voisine de celle de l' α -éthylidène tétralone (courbe 6), ce qui confirme sa structure. L'influence de la cyclisation sur la couleur de ces substances ne peut être déterminée avec précision puisque leurs solutions peuvent contenir un mélange de formes isomères. Toutefois on observe, ici encore que, lorsque le nombre d'atomes qui forment le cycle augmente, l'absorption de ces corps se rapproche de celle du composé qui possède une chaîne ouverte de même structure. Des courbes des trois isonitroso-cétones; isonitroso-indanone (courbe 1), isonitroso-tétralone (courbe 2) et isonitroso-benzosubérone (courbe 3), celle qui se rapproche le plus de celle de l'isonitroso-orthométhylpropiophénone (courbe 4) est celle de l'isonitroso-benzosubérone (courbe 3).

B. Carbures.

L'étude spectrale de ces carbures a été faite sur le dihydronaphtalène (XXI), le méthyl-1-indène (XXII), le méthyl-1-dihydronaphtalène (XXIII), l'éthylidène-1-diméthyl-2.2-hydrindène (XXVI) et l'éthylidène-1-diméthyl-2.2-tétraline (XXVII). Nous n'avons pas eu connaissance que l'étude spectrale d'aucune de ces substances ait déjà été faite.

L'étude de l'absorption des carbures (XIX), (XX) et (XXI) permet de déterminer l'effet réel de la cyclisation sur la « couleur » des carbures éthyléniques dans lesquels la fonction éthylénique est endocyclique.

La cyclisation de l'o-méthylstyrolène (XIX) soit par élimination de deux H pour donner l'indène (XX) (dont nous avons déjà étudié l'absorption antérieurement), soit encore par soudure des deux chaînons au moyen d'un groupe CH_2 pour donner le dihydronaphtalène (XXI) ne doit en effet provoquer dans l'ultraviolet moyen, qu'une variation de « couleur » due à l'effet propre de la cyclisa-

tion puisque le couplage des chromophores présents ne doit pas changer de façon appréciable du fait de la fermeture de la chaîne.

La comparaison deux à deux des spectres des carbures (XX) et (XXI) et les carbures (XXII) et (XXIII) met en évidence la variation d'absorption du benzocyclènes (dans lesquels les deux C

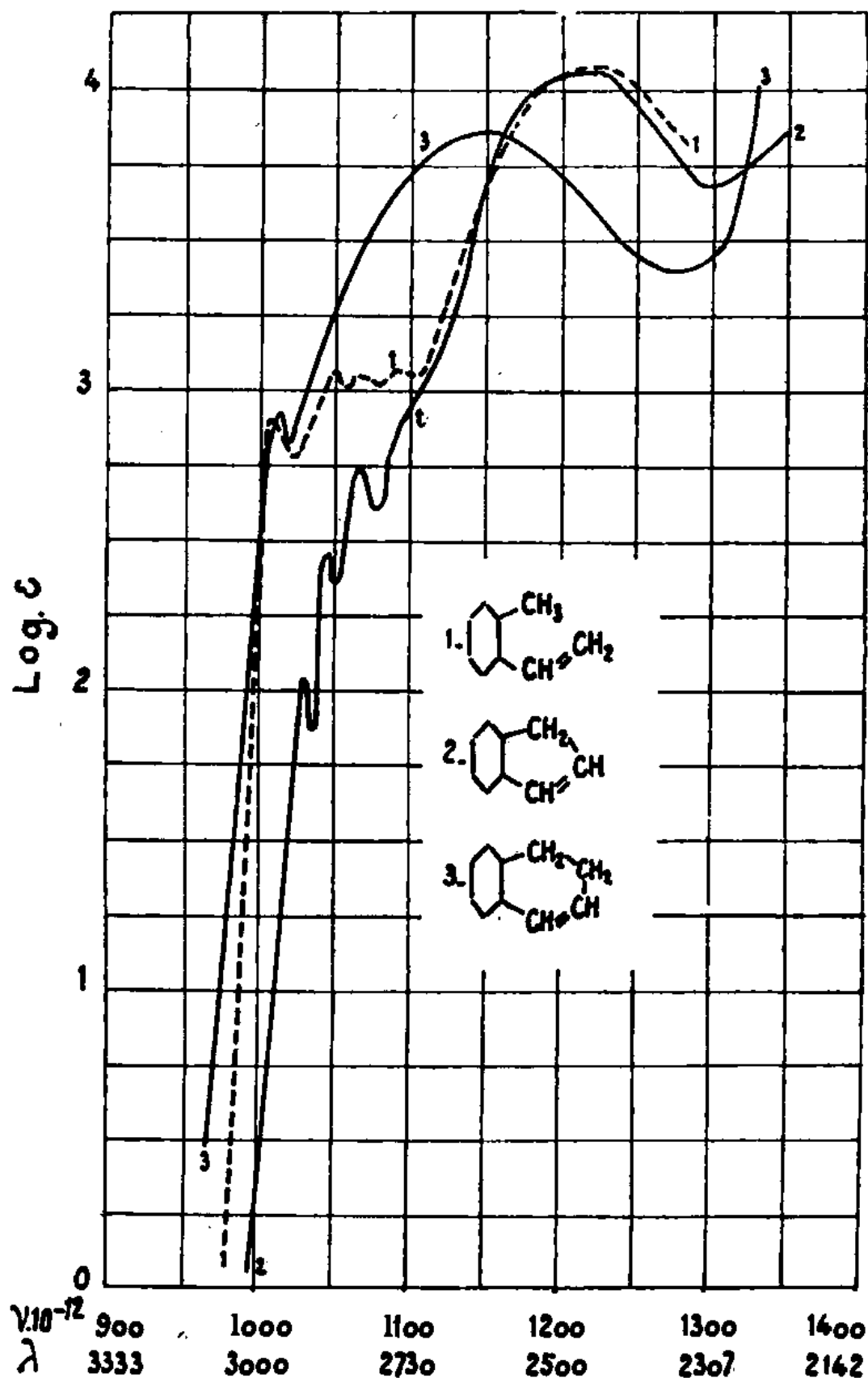
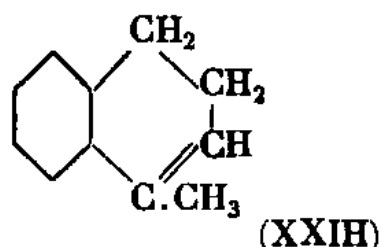
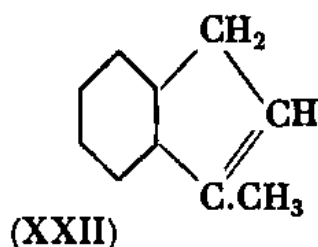
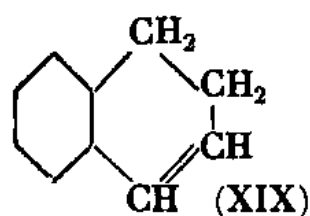
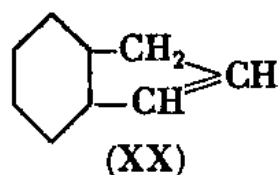
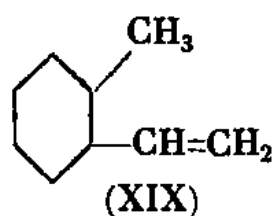


Fig. 4

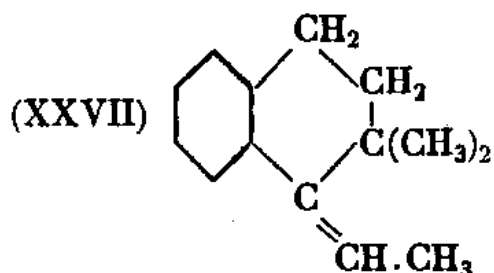
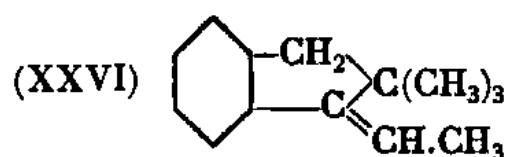
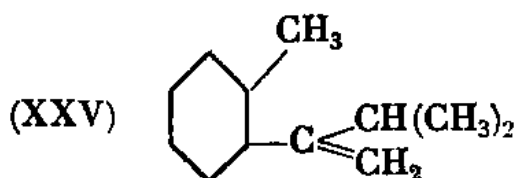
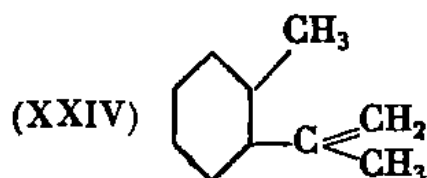


de la fonction éthylénique font partie du cycle) quand le nombre de CH_2 présents dans la chaîne cyclénique passe de un à deux. Enfin la mesure de l'absorption des carbures (XXVI) et (XXVII) permet de faire une comparaison semblable dans le cas où un seul des carbones formant la fonction éthylénique est engagé dans la chaîne fermée.

Les courbes de l'*o*-méthylstyrolène (courbe 1), de l'indène (courbe 2) et celle du dihydronaphtalène (courbe 3) sont tracées sur la figure 4.

Le passage de l'*o*-méthylstyrolène à l'indène est accompagné d'un effet hypochrome. Le dihydronaphtalène se rapproche du point de vue de la position des bandes de la molécule à chaîne ouverte : l'*o*-méthylstyrolène. L'influence de la cyclisation, dans ce cas, se traduit surtout par une variation de l'intensité d'absorption sans que la position des bandes subissent de modifications appréciables. Ainsi, ici encore, à mesure que le nombre d'atomes qui forment le cycle augmente, l'absorption du composé cyclique se rapproche de celle du corps à chaîne ouverte.

L'influence réelle de la cyclisation a pu être mise en évidence dans les cas des carbures (XXII) et (XXIII) en les comparant à l' α -méthyl-*o*-méthylstyrolène (XXIV) dont ils dérivent par cyclisation [comparer sur la fig. 5 les courbes des carbures (XIX) (courbe 6), (XXII) (courbe 1) et (XXIII) (courbe 2)]. Nous pouvons également connaître la variation d'absorption qui se produit lorsque, dans la chaîne fermée du carbure (XXII) on introduit un groupe CH_2 .



(XXV) que nous avons en vain tenté de préparer. L'examen des courbes d'absorption de ces composés permet de constater que le phénomène est tout à fait différent de celui que l'on observe dans les séries précédentes. Alors en effet que l'introduction d'un groupe CH_2 dans la chaîne de l'indène ou dans celle du méthylindène provoque un effet bathochrome et une augmentation de l'intensité

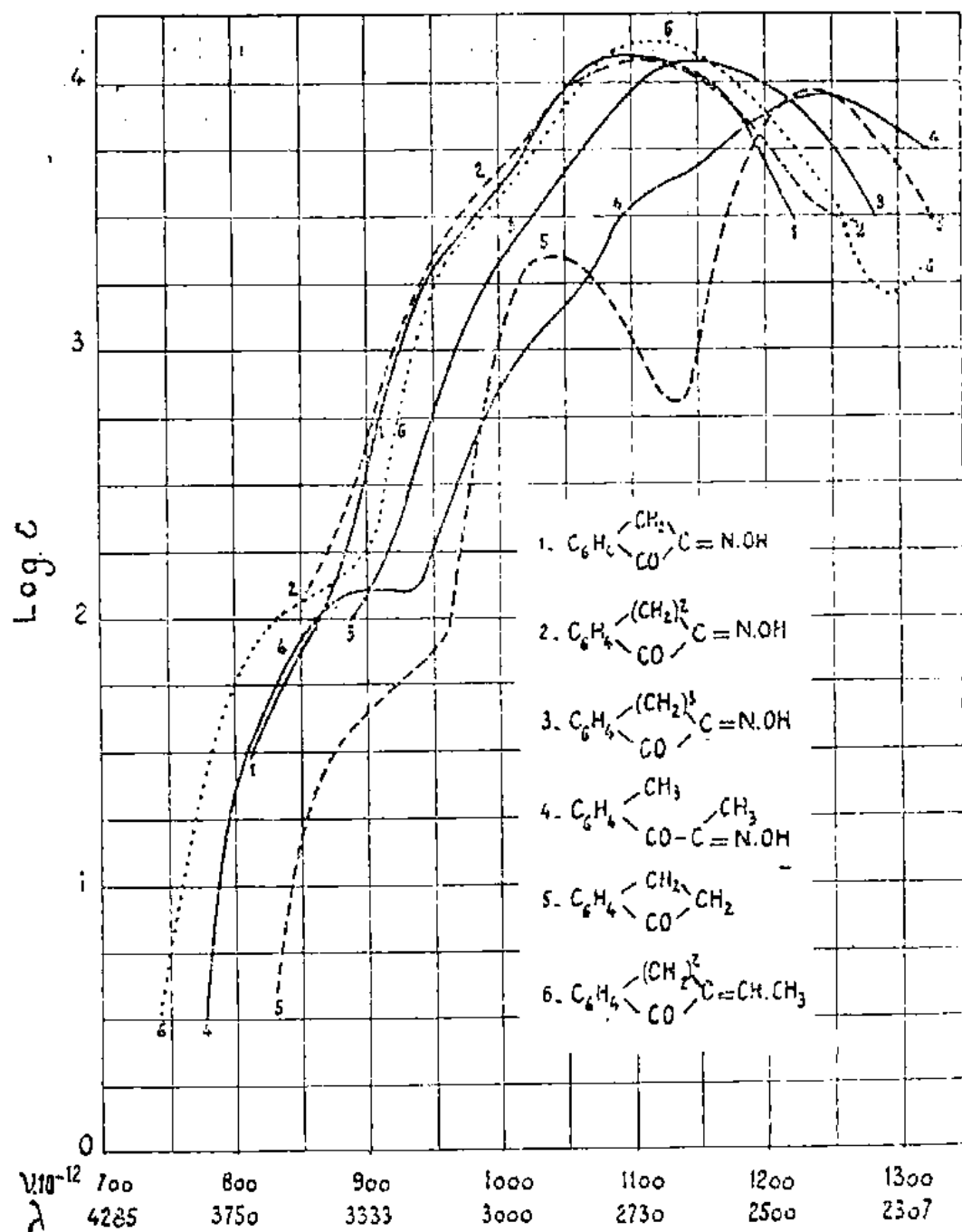


Fig 6

d'absorption, ici c'est l'effet inverse que l'on observe : le passage du carbure (XXVI) au carbure (XXVII) est accompagné d'un déplacement des bandes vers l'ultraviolet. On peut signaler de plus que les bandes de l'éthylidène-1-diméthyl-2.2-indène se trouvent situées plus près du visible et ont des coefficients d'absorption plus élevés que celles de l'indène.

C. Cétones.

Les spectres de l'indanone, de la tétralone et de la benzosubérone avaient déjà été étudiés par nous (10). Nous avons mesuré l'absorption des dérivés α,α -diméthylés de ces cétones afin de comparer les spectre de ces deux séries de produits.

La différence de « couleur » entre une acétophénone et une triacylacétophénone se traduit par une variation dans les intensités d'absorption sans que la position des bandes subisse de changement appréciable. La bande attribuable à la présence du groupe carbonyle (modifié par la proximité du radical aromatique), possède une intensité plus forte pour les triacylacétophénones alors que la bande du groupe aromatique est au contraire plus faible pour ces mêmes composés (11).

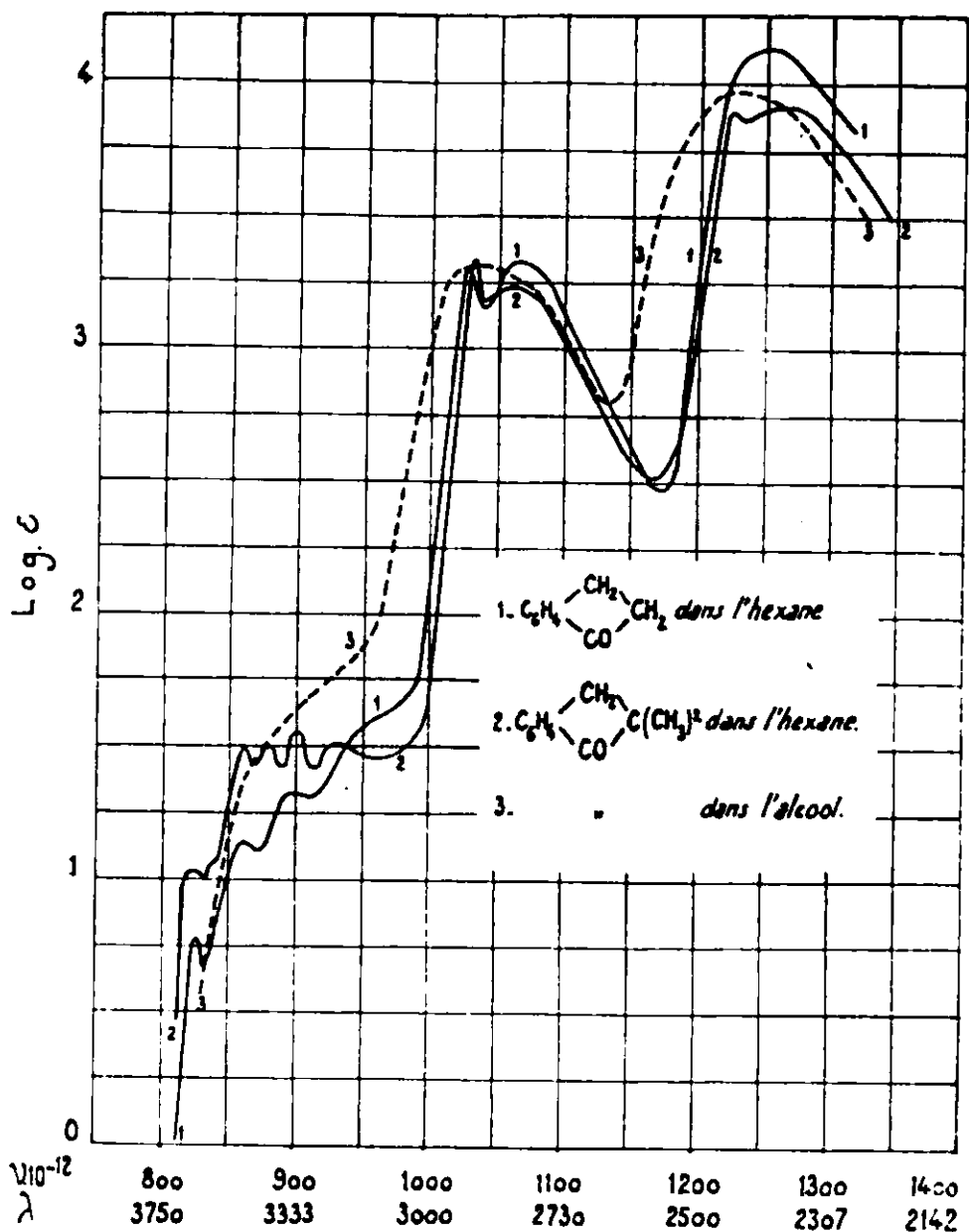


Fig. 7

L'étude des spectres des benzocyclanones montre que ce phénomène est modifié de façon intéressante par la cyclisation.

Comme dans les cétones à chaîne ouverte, la position des bandes est peu modifiée quand on passe d'une benzocyclanone (VIII) à la diméthylbenzocyclanone (VI), la bande correspondant à la présence du carbonyle possède une intensité d'absorption plus élevée pour la cétone α, α -disubstituée, mais la différence d'intensité est plus faible que dans le cas des cétones à chaîne ouverte.

Par contre, et contrairement à ce qui se passe pour les cétones à chaîne ouverte, la bande attribuable au noyau aromatique ne subit que de très faibles modifications quand on passe de la benzocyclanone à son dérivé diméthylé. Ici encore, la différence dans le comportement optique entre les cétones cycliques et les cétones

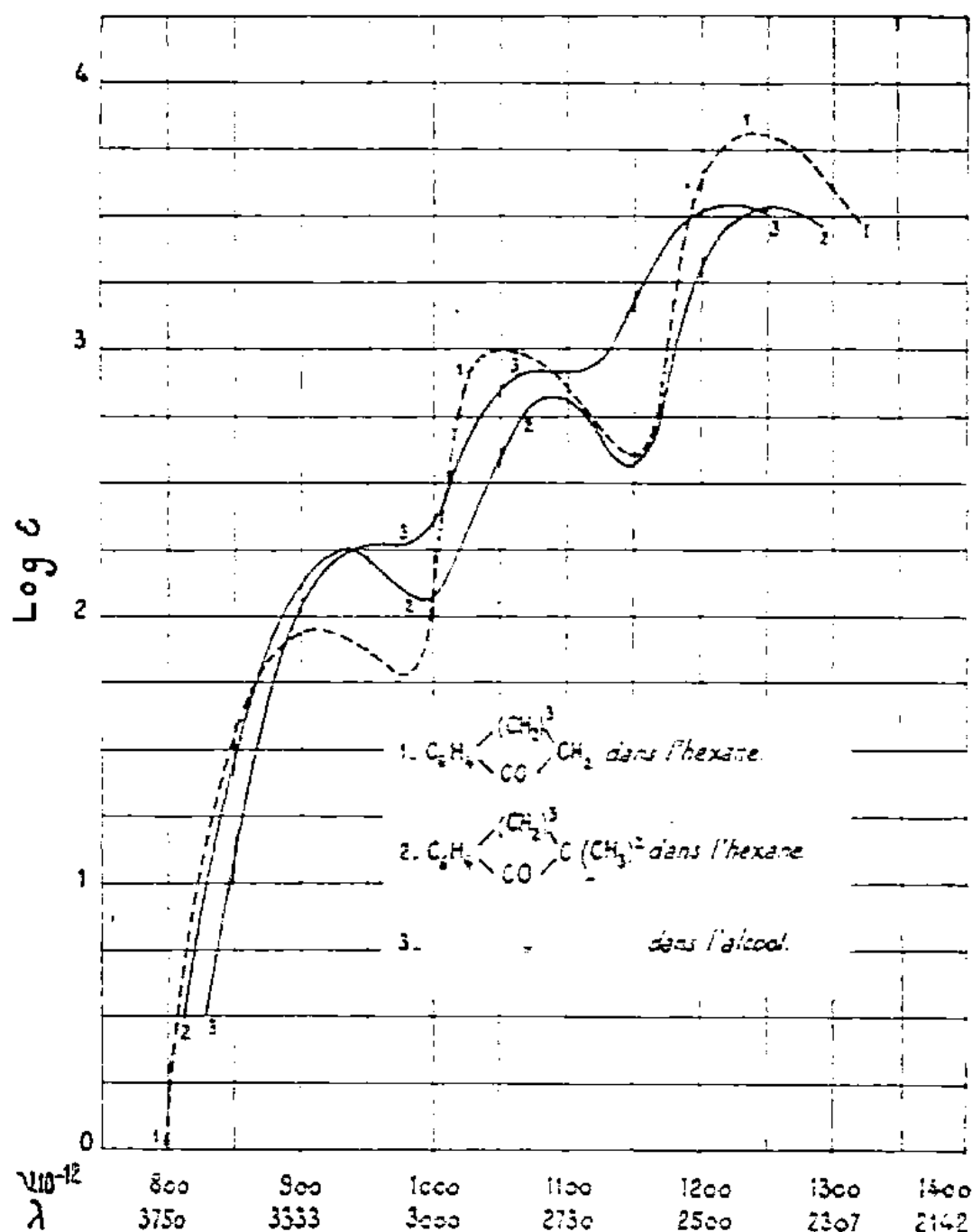


Fig. 8

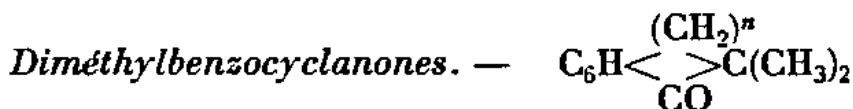
correspondantes à chaîne ouverte est d'autant plus importante que le nombre de carbone formant le cycle est plus faible.

La fig. 7 contient les courbes de l'indanone dans l'hexane (courbe 1), de la diméthyl-2.2-indanone dans l'hexane (courbe 2), dans l'alcool (courbe 3).

Sur la fig. 5 se trouvent tracées les courbes de la tétralone dans l'hexane (courbe 3), de la 2.2-diméthyl-tétralone dans l'hexane (courbe 4) et dans l'alcool (courbe 5).

Dans le cas de la benzosubérone le phénomène se rapproche de celui qui est observé dans le cas des acétophénone, c'est-à-dire que la bande du groupe aromatique est moins intense pour la diméthylbenzosubérone comme on peut le voir sur la fig. 8 qui contient les courbes de la benzosubérone dans l'hexane (courbe 1), de la 2.2-diméthylbenzosubérone dans l'alcool (courbe 3) et dans l'hexane (courbe 2).

B. Préparation et purification des substances étudiées.



Nous avons préparé l' α,α -diméthylindanone ($n=1$), l' α,α -diméthyltétralone ($n=2$) et l' α,α -diméthylbenzosubérone ($n=3$).

Parmi ces substances seule l' α,α -diméthylindanone avait déjà été signalée. Haller et Bauer (12) l'avaient préparée par deux méthodes. L'une de ces méthodes consiste à méthyliser à deux reprises l'indanone au moyen d'amidure de sodium et d'iode de méthyle. Dans l'autre méthode, on traite le chlorure de l'acide α,α -diméthyl- β -phénylpropionique par Cl_3Al au sein de l'éther de pétrole anhydre.

Ces cétones devant être préparées à l'état aussi pur que possible, afin d'en mesurer l'absorption, la première méthode présentait de ce point de vue un inconvénient. En effet, au cours des méthylations successives, une partie du produit échappe à la réaction en sorte que l'on obtient finalement, à côté de la diméthylcétone cherchée, un peu de dérivé monométhylé. Si ces cétones ne cristallisent pas, comme elles ont des points d'ébullition très voisins, elles ne peuvent être séparées rigoureusement par fractionnement. La seconde méthode est beaucoup plus laborieuse, mais elle offre l'avantage de fournir des produits exempts de dérivés monométhylés, aussi l'avons-nous expérimentée en premier lieu; toutefois elle n'a pu être utilisée que pour préparer la diméthyltétralone.

α,α -diméthyltétralone ($n=2$). — Pour obtenir ce corps, nous avons tout d'abord préparé la phényléthyldiméthylacétophénone en traitant l'isopropylphénylcétone sodée, au moyen de NH_2Na , par le bromure de phényléthyle. Le rendement en cétone n'atteint guère que 50 à 55 0/0 à la suite de la formation de styrolène par élimination de BrH du bromure de phényléthyle, vraisemblablement sous l'influence de l'amidure. L' α,α -diméthyl- γ -phénylbutyrophénone ainsi obtenue bout à 206-208° sous 15 mm.

Analyse. — Trouvé : C 85,54; H 8,16. — Calculé pour $C_{18}H_{20}O$: C 85,71; H 7,91.

Chauffée au sein du toluène avec 1,5 molécule de NH_2Na , cette cétone se scinde et donne, avec de très bons rendements, la diméthylphényléthylacétamide fondant à 108° et que nous n'avons pas trouvé signalée dans la littérature.

Dosage d'azote (Dumas). — Trouvé : N 7,25. — Calculé pour $C_{18}H_{17}ON$: N 7,32.

La saponification directe de cette amide au moyen des alcalis est laborieuse. Nous avons dû la chauffer cinquante heures au bain de sable avec un excès d'une solution aussi concentrée que possible de HOK alcoolique pour obtenir l'acide (rendement 60 0/0). Le traitement de l'amide par NO_2H , pour obtenir l'acide, risquait de donner des produits secondaires absorbants, c'est pourquoi nous n'avons pas tenté d'utiliser cette méthode.

L'acide α,α -diméthyl- β -phényléthylacétique ainsi obtenu fond à 98° et bout à $176-180^\circ$ sous 13 mm.

Analyse. — Trouvé C : 75,34; H 8,58. — Calculé pour $C_{15}H_{16}O_2$: C 75,00; H 8,38.

Traité par $SOCl_2$ en excès, cet acide est transformé en son chlorure (P. F. $137-139^\circ$ sous 18 mm.).

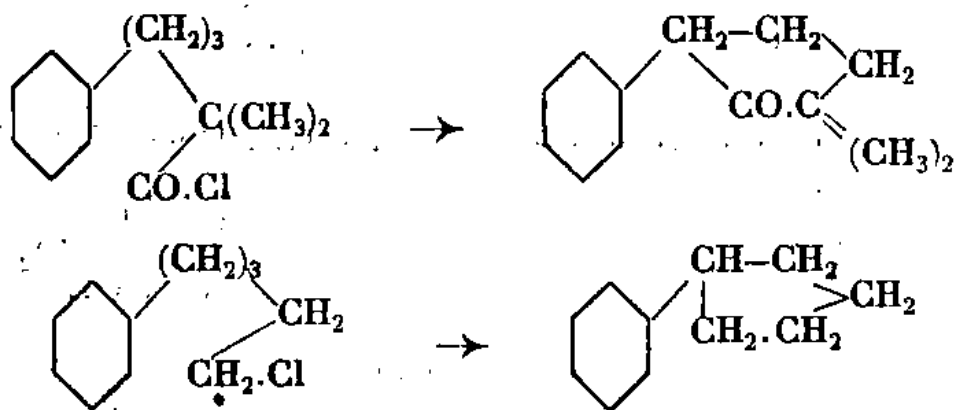
Pour obtenir la cétone cherchée, nous avons dissous ce chlorure dans 5 à 7 fois son poids d'éther de pétrole, puis, dans le mélange, nous avons introduit 1,2 mol. de Cl_3Al anhydre et pulvérisé en prenant soin de ne pas laisser la température dépasser 30° ; le tout a été ensuite abandonné 24 heures.

Le produit de la réaction a été versé sur de la glace additionnée de ClH , et soumis au traitement habituel.

L' α,α -diméthyltétralone ainsi obtenue est une huile à odeur de menthe, bouillant à 147° sous 25 mm.

Analyse. — Trouvé : C 82,71; H 8,07. — Calculé pour $C_{15}H_{14}O$: C 82,75; H 8,04.

α,α -diméthylbenzosubérone ($n=3$). — Nous avons tenté de la préparer par le procédé qui vient d'être décrit, mais si l'on traite le chlorure de l'acide α,α -diméthyl- δ -phénylvalérique par du Cl_3Al dans les mêmes conditions que son homologue inférieur, il se cyclise en donnant non pas la cétone cherchée, mais un produit qui vraisemblablement se trouve être la phényldiméthylcyclopentanone.



Une cyclisation tout à fait analogue a, en effet, été déjà signalée par von Braun (13) qui obtint le phénylcyclopentane en traitant le chlorophénylpentane par Cl_3Al au sein de l'éther de pétrole anhydre. Le phénomène est d'autant plus curieux que le chlorure de l'acide phénylvalérique donne bien la benzosubérone quand on le traite par le Cl_3Al et ceci avec un rendement de 30 0/0 si l'on effectue la réaction dans l'éther de pétrole et de 45 0/0 au sein du benzène.

Au cours de ces essais nous avons préparé un certain nombre de produits qui n'avaient pas encore été signalés : α, α -diméthyl- δ -phénylvalérophénone, l'amide α, α -diméthyl- δ -phénylvalérique, ainsi que l'acide qui lui correspond.

L' α, α -diméthylphénylpropylacétophénone obtenue en traitant l'isopropylphénylcétone sodée par le bromure de phénylpropyle (rendement 75 0/0) est un liquide visqueux qui bout à 219-220° sous 20 mm.

Analyse. — Trouvé : C 85,97; H 8,38. — Calculé pour $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}$: C 85,71; H 8,27.

L'amide α, α -diméthyl- δ -phénylvalérique, obtenue par dédoublement de la cétone précédente au moyen de l'amidure de Na, se présente sous forme de paillettes brillantes, fondant à 91°.

Dosage d'azote Dumas. — Trouvé : N 6,90. — Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{ON}$: N 6,82.

L'acide correspondant a été obtenu par saponification de l'amide au moyen de HOK alcoolique. Au bout d'un certain temps, cet acide, d'abord liquide, se solidifie, mais nous n'avons pu le faire cristalliser dans un solvant par suite de sa trop grande solubilité. Il fond à 35°. P. F. 180-181° sous 10 mm.

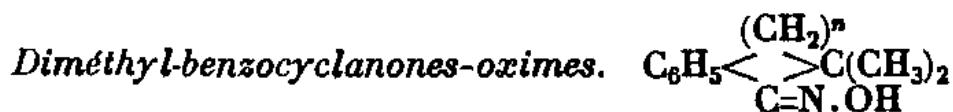
Analyse. — Trouvé : C 75,46; H 8,77. — Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$: C 75,72; H 8,73.

Ne pouvant obtenir par ce procédé l' α, α -diméthyl-benzosubérone, nous avons été obligés de la préparer, par méthylation de la benzosubérone (obtenue elle-même par cyclisation du chlorure de l'acide δ -phénylvalérique).

Pour effectuer cette méthylation, nous nous sommes placés dans les conditions décrites par Haller et Bauer dans le cas de l'indanone, mais, afin de diminuer autant que possible que le produit fût souillé des dérivés monométhylés, nous avons répété trois fois la méthylation.

L' α, α -diméthylbenzosubérone ainsi obtenue est un liquide incolore, doué d'une faible odeur de menthe, bouillant à 140° sous 16 mm.

Analyse. — Trouvé : 83,4; H 8,82. — Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$: C 82,97; H 8,5.



Nous avons préparé les oximes des cétones que nous venons de décrire. Seule l'oxime de la diméthylindanone (P. F. 140°) était

connue. Elle avait été préparée par Haller et Bauer (12) en faisant agir un mélange de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'acétate de Na. en milieu hydro-alcoolique sur la cétone.

α,α-diméthyltétralone oxime. — Nous avons obtenu ce corps en opérant exactement comme il vient d'être dit. C'est un produit qui fond à 131°.

Dosage d'azote (Dumas). — Trouvé : N 6,59. — Calculé pour $C_{12}H_{18}ON$: N 6,57.

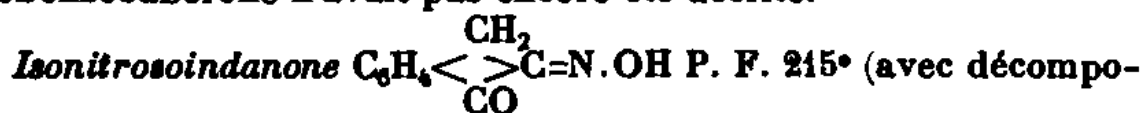
α,α-diméthylbenzosubérone-oxime. — L'*α,α*-diméthylbenzosubérone ne réagit pas dans les mêmes conditions que son homologue inférieur avec l'hydroxylamine même en employant un grand excès de réactif. Par contre, nous avons obtenu aisément ce produit en utilisant la méthode de Vavon qui consiste à chauffer la cétone en milieu neutre au sein de l'alcool aqueux avec un excès d'hydroxylamine et de chlorhydrate d'hydroxylamine. Cette oxime fond à 139°.

Dosage d'azote (Dumas). — Trouvé : 6,79. — Calculé pour $C_{13}H_{17}ON$: N 6,89

Les oximes étudiées ont été purifiées les unes et les autres par des cristallisations répétées dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole.



Parmi les oximes dont nous avons fait l'étude, seule l'isonitrosobenzosubérone n'avait pas encore été décrite.



sition). Ce corps a été préparé d'après Gabriel (14) de la façon suivante : on dissout l'indanone dans l'alcool puis on ajoute la quantité équimoléculaire de nitrite d'isoamyle et quelques gouttes de ClH conc. Bientôt le mélange s'échauffe fortement. Après refroidissement, on essore l'isonitroso-indanone et on la purifie par cristallisation dans l'alcool. Cette méthode est très simple et donne un excellent résultat dans ce cas, mais, par contre, n'en donne aucun quand on essaie de l'appliquer à la tétralone, la benzosubérone ou l'*o*-méthylpropionophénone.

Finalement nous avons obtenu les produits cherchés avec un assez bon rendement en traitant les cétones préalablement sodées au moyen de $NaNH_2$ au sein du benzène, avec le nitrite d'isoamyle à basse température. La suite des opérations a été la suivante :

Dans un ballon, surmonté d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, nous avons introduit une mol. de $NaNH_2$ finement pulvérisé et du benzène anhydre. A ce mélange nous avons ajouté goutte à goutte 1 mol. de cétone puis chauffé une heure au bain-marie après l'introduction total de la cétone.

Après une heure de chauffage, nous avons plongé le ballon dans la glace puis, à la solution refroidie, nous avons ajouté 1,1 mol. de nitrite d'isoamyle. Nous avons abandonné à la température am-

biante le mélange devenu gélatineux et rouge sang. An bont de 3 heures, nous avons versé le tout dans le moins d'eau possible, décanté et agité la solution benzénique avec H_2O jusqu'à ce qu'il ne passe plus rien dans la solution aqueuse. La solution de sel de Na des mono-oximes a été ensuite traitée soit par un courant de CO_2 , soit par ClH dilué. Les mono-oximes ainsi précipitées furent essorées, séchées et finalement purifiées par cristallisation.

Nous avons ainsi préparé :

L'isonitrosotétralone $C_6H_4 \begin{smallmatrix} (CH_2)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} C=N.OH$ qui, recristallisée dans l'éther et dans l'éther de pétrole, forme de belles aiguilles jaune verdâtre fondant à 151° en se décomposant.

Staubb et Eckard (15), qui sont les seuls à signaler ce composé, le décrivent comme fondant à 140°. Il est probable que ces auteurs n'ont pas obtenu ce corps à l'état pur.

Dosage d'azote (Dumas). — Trouvé : 7,78. — Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$: N 8,00.

Isonitrosobenzosubérone $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} (\text{CH}_2)_3 \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{C}=\text{N}.\text{OH}$. — P. F. 136°. C'est un corps qui purifié dans un mélange d'éther et éther de pétrole se présente sous forme d'aiguilles blanches légèrement jaunâtres.

Dosage d'azote (Dumas). — Trouvé : N 7,41. — Calculé pour $C_{11}H_{11}O_2N$: N 7,40.

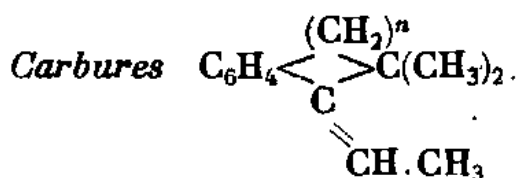
Isonitroso o-méthylpropiophénone $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CO} \cdot \text{C} = \text{N} \cdot \text{OH} \end{array}$ P. F. 108°.

Purifiée par cristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole il est formé par des cristaux blancs légèrement jaunes.

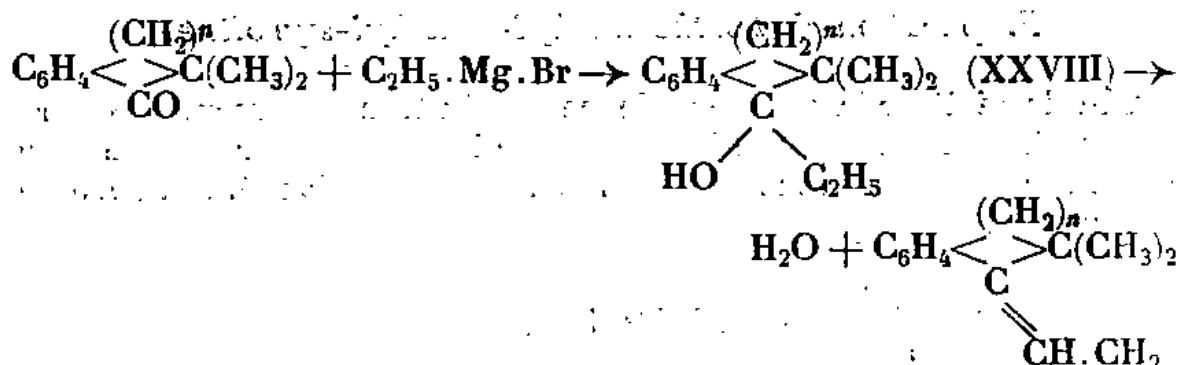
Ce composé a déjà été décrit par Gallotti (16), mais préparé d'une autre manière.

Dosage d'azote (Dumas). — Trouvé N 7,92. — Calculé pour $C_{10}H_{11}O_2N$: N 7,90.

Tous ces composés isonitrosés brûlent avec une extrême difficulté ce qui rend leurs analyses fort pénibles. Les cétones dont nous nous sommes servis au cours de ce travail avait déjà été plusieurs fois signalées. Nous avons nous-mêmes décrit leur préparation dans un mémoire antérieur (10).



Ces carbures, qui n'avaient pas encore été signalés, ont été préparés par déshydratation des alcools tertiaires (XXVIII), obtenus eux-mêmes en traitant les α,α -diméthylbenzocyclanones correspondantes par C_2H_5MgBr :



Nous avons déshydraté les alcools tertiaires au moyen d'un mélange de chlorure d'acétyle (un volume) et d'anhydride acétique (2 volumes); nous supposons qu'au cours de la déshydratation il ne s'est pas produit de transposition intramoléculaire.

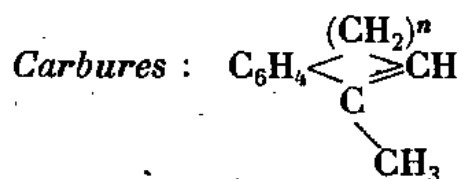
Les carbures ainsi obtenus sont des huiles incolores qui décolorent instantanément le Br en solution chloroformique.

L'éthylidène-1-diméthyl-2.2-hydrindène ($n = 1$) bout à 112-114° sous 13 mm.

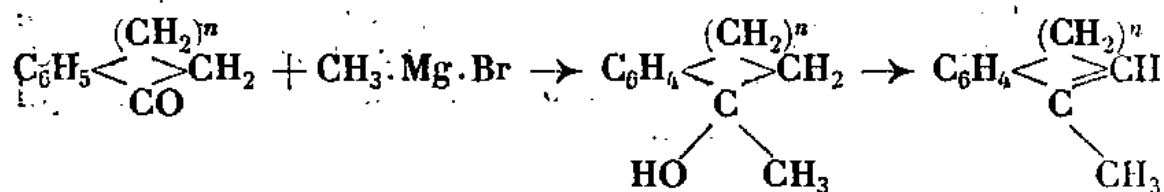
Analyse. — Trouvé : C 90,52; H 9,37. — Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{16}$: C 90,70; H 9,35.

L'éthylidène-1-diméthyl-2.2-tétraline ($n = 2$) bout à 122-123° sous 14 mm.

Analyse. — Trouvé : C 89,96; H 9,60. — Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$: C : 90,32; H 9,68.



Ces substances, déjà connues, ont été préparées comme les carbures précédents en déshydratant par le mélange chlorure d'acétyle et anhydride acétique les alcools tertiaires résultant de la condensation de CH_3MgI sur les benzocyclanones.



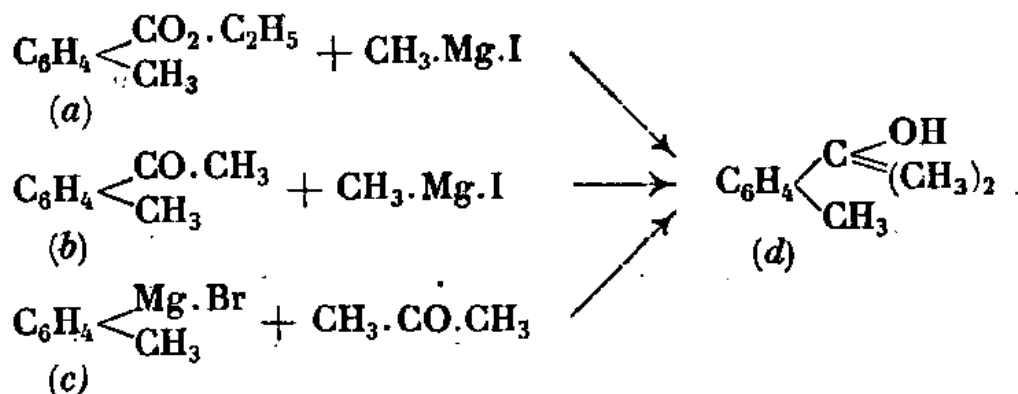
Le méthyl-1-indène-1.2 ($n = 1$) bout à 81° sous 13 mm. Il avait été déjà préparé par la même méthode par Stoermer et Laage (17).

Le méthyl-1-dihydronaphtalène-3.4 ($n = 2$) bout à 92-93° sous 14 mm. Auwers (18) a déjà obtenu ce corps d'une manière identique.

Le dihydronaphtalène dont nous avons mesuré l'absorption provenait du commerce. il a été purifié par distillations répétées. P. E. 82-83° sous 15 mm.

Préparation de l'ortho-méthyl-α-méthyl-styrolène.

Afin de réaliser la synthèse de ce produit, nous avons préparé le diméthyl-o-tolylcarbinol (d) en vue de le déshydrater. Nous avons obtenu cet alcool tout d'abord en traitant l'o-méthylbenzoate d'éthyle par CH_3MgI (a).



D'une part les rendements obtenus étant faibles et, d'autre part, la déshydratation de l'alcool ainsi préparé ayant fourni un carbure liquide dont le spectre ressemblait à celui d'un composé ne possédant pas de fonction éthylénique, nous avons préparé le même alcool en utilisant une autre méthode qui consiste à traiter l'o-méthylacétophénone par CH_3MgI (b).

Les résultats n'étant pas meilleurs par ce procédé, nous avons expérimenté un troisième mode de préparation de l'alcool cherché. Nous avons condensé le bromure de l'o-tolylmagnésium avec l'acétone (c) : les résultats ont été sensiblement meilleurs que pour les préparations précédentes.

Nous avons alors fait varier les méthodes de déshydratation de l'alcool. Nous avons varié les procédés utilisés :

1° l'alcool a été traité par un mélange d'anhydride acétique et de chlorure d'acétyle;

2° par BrH dissous dans de l'acide acétique cristallisable;

3° l'alcool a été distillé sur P_2O_5 .

La deuxième méthode donne un mélange de carbures et de dérivés bromés. Les autres méthodes nous ont bien fourni un carbure dérivant de l'alcool par élimination d' H_2O , et possédant le même spectre que le premier échantillon. Oxydé par CrO_3 en milieu acétique ce carbure a donné de l'ortho méthyl acétophénone ce qui fixe nettement sa constitution.

*Préparation de l'α-éthylidène-tétralone
et o-méthyl-α-éthylidènepropionophénone.*

Nous avons préparé ces composés en saturant à 0° le mélange de chacune de ces cétones avec deux fois la quantité théorique d'aldéhyde acétique fraîchement distillé, avec ClH gazeux sec. Après une nuit de contact le mélange a été versé dans H_2O et traité comme d'habitude. Les essais effectués, en vue d'obtenir ces corps en milieu alcalin, sont restés sans résultat.

p,p'-bis-sulfoéthylamino-triphénylméthane et colorant carbénium correspondant.

Le titrage électrométrique de ces divers composés montre que la basicité de la fonction amine varie toujours dans le même sens lorsque croît le nombre des $(CH_2)_n$ qui séparent les deux groupements ionogènes : elle augmente, très rapidement tout d'abord, mais en tendant vers une valeur limite.

Dans la chimie des colorants, les groupements « sulfo » jouent un rôle considérable : chacun sait que leur introduction entraîne une transformation complète des propriétés tinctoriales et un énorme accroissement de la solubilité dans les liquides polaires, tels que l'eau ou l'alcool. Mais, de plus, l'étude du mécanisme de la réaction de Schiff (1), la comparaison des phtaléines et des sulfones-phtaléines (2), illustrent, d'une manière particulièrement frappante, l'influence des fonctions acide-sulfonique sur toutes les propriétés électrochimiques des matières colorantes et notamment sur leur résistance plus ou moins marquée à la décoloration ou au virage, sur leur « solidité » vis-à-vis des agents chimiques : eau, acides, alcalis, gaz sulfureux, etc.

Pour analyser, avec quelque précision, ce phénomène souvent complexe, il importait, en particulier, de déterminer quantitativement, pas l'étude d'un cas très simple, dans quelle mesure la fixation d'un groupement « sulfo », sur une molécule organique, diminue la basicité d'une fonction amine voisine. C'est dans ce but qu'ont été préparés systématiquement les aminoacides du type $H_3N^+ \cdot (CH_2)_n \cdot SO_3^-$ (pour n égal à 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10) et quelques-uns de leurs dérivés méthylés au carbone ou phénylés à l'azote.

Nous verrons que les corps de cette série présentent, de divers points de vue, un intérêt, tant théorique que pratique, qui ne s'est révélé, dans son ensemble, qu'au cours du travail de synthèse. Certaines amides sulfonées, comme l'oléyltaurine, ont, en solution dans l'eau, un pouvoir émulsionnant extraordinaire vis-à-vis du benzène, du tétrachlorure de carbone, de l'éther de pétrole. Ne pourrions-nous, par exemple, envisager leur application à la catalyse des réactions qui se produisent entre deux phases d'un milieu hétérogène ?

On connaît un nombre considérable de produits de sulfonation d'amines aromatiques, mais les acides aminoalcoylsulfoniques n'avaient guère été étudiés jusqu'ici, à l'exception de l'acide de Reinking $H_3N^+ \cdot CH_2 \cdot SO_3^-$, d'une substance d'origine biologique, la taurine $H_3N^+ \cdot (CH_2)_2 \cdot SO_3^-$, et de leurs dérivés de substitution à l'azote. Ces composés, ainsi que ceux qui vont être décrits, pour la première fois, au cours du présent travail, sont tous des poudres blanches, bien cristallisées, à point de fusion élevé. Contrairement à ce qui a presque toujours lieu en chimie organique, une addition d'alcool précipite la plupart d'entre eux de leurs solutions aqueuses, comme des sels minéraux : il s'agit, en effet, de sels internes, vraisemblablement constitués, même dans leur réseau cristallin, par des particules dipolaires positives-négatives, par des ions amphotères.

Pour obtenir les homologues supérieurs, j'ai utilisé, comme matières premières, des imines à 2, 3 et 5 carbones, l'oxyde d'éthylène, l'alcool allylique, le triméthylèneglycol, des dibromures, des acides gras halogénés. Ce travail de synthèse m'a fourni l'occasion de mettre au point plusieurs méthodes générales.

a) Vers 80°, et même déjà à froid, non seulement l'éthylène-imine, mais toutes les imines dont le cycle renferme deux ou trois carbones sont ouvertes par les solutions aqueuses d'acide sulfureux : elles donnent des acides β - et γ -aminoalcoylsulfoniques. Le cycle à cinq carbones ne s'ouvre pas dans les mêmes conditions.

b) J'ai répété, sur le γ -oxypropylsulfonate de sodium, préparé au moyen d'alcool allylique et de bisulfite, la synthèse imaginée par Kolbe (3) pour la taurine, à partir du β -oxyéthylsulfonate de sodium. De l'acide propylsulfonique γ -chloré, on passe aux dérivés γ -aminés, par action de l'ammoniaque ou des amines.

c) Les amides et les phthalimides, correspondant à des amines halogénées, se dissolvent peu à peu dans les solutions aqueuses concentrées de sulfites, ce qui les transforme en amides sulfonées dont la saponification fournit les amines sulfonées, avec un très bon rendement. Il y a intérêt à opérer un peu au-dessous de 100° et à agiter pendant une quinzaine d'heures. La α -chloroamylbenzamide, obtenue à partir de pipéridine, la γ -bromopropyl, et la δ -bromobutylphthalimide, préparées au moyen des dibromures correspondants, m'ont permis d'étudier les acides α -aminoamyl-, γ -aminopropyl- et δ -aminobutylsulfonique. Pour éliminer les sels alcalins, on reprend le mélange qui renferme l'amide sulfonée, par de l'acide chlorhydrique au maximum de concentration ; la purification, assez laborieuse, s'achève, après filtration et évaporation au bain-marie, par plusieurs recristallisations dans des mélanges d'alcool et d'eau.

Il est possible d'obtenir ainsi d'importantes quantités d'acides aminoalcoylsulfoniques, à partir d'une imine quelconque ou de n'importe quel dibromure de polyméthylène, sans passer par l'intermédiaire des sels d'amines halogénées, souvent difficiles à purifier, ou des thiazolines dont l'oxydation par le brome s'effectue avec un faible rendement. Signalons toutefois l'échec des tentatives faites pour préparer une amine portant un groupement sulfonique sur un carbone secondaire (amino-1-sulfo-2-propane).

d) Les acides gras sulfonés en β , γ , δ ... (préparés à partir des acides halogénés correspondants) peuvent être traités par l'acide asothydrique, vers 45°, dans l'acide sulfurique concentré, en présence de chloroforme : le carboxyle est remplacé par un groupement aminé. C'est une méthode générale de préparation des amines primaires (4). J'ai vérifié que l'acide β -sulfopropionique fournit ainsi de la taurine. L'acide α -aminé, $H_3N^+ \cdot (CH_2)_{10} \cdot SO_3^-$, a été obtenu à partir de l'acide α -bromo-undécanoïque, avec un rendement d'environ 45 0/0.

D'autre part, Backer et Mulder ont montré (5), récemment, qu'il se forme des acides sulfoniques, aminés, en α , par action de l'ammoniaque, ou de solutions aqueuses d'amines, sur les dérivés

bisulfittiques des aldéhydes. Ils ont généralisé la préparation de l'acide de Reinking.

Enfin, F. Cortese (6) a mis au point une élégante synthèse de la taurine, à partir de monoéthanolamine, en passant par le bromhydrate de l'éthylamine β -bromée. Cette méthode peut être appliquée à la bromocholine, ce qui donne de la taurobétaline. Mais, avec la δ -chlorobutylamine, le rendement est considérablement diminué par la formation de pyrrolidine : on utilisera, de préférence, une amide ou une phthalimide halogénée, lorsqu'il peut y avoir ainsi fermeture d'un cycle stable à 4 ou 5 carbones.

Nous disposons donc aujourd'hui de six procédés dont le choix judicieux permet de préparer un grand nombre d'acides amino-alcoylsulfoniques, avec un rendement très satisfaisant.

ÉTUDE ELECTROCHIMIQUE

Depuis le travail de N. Bjerrum (7), on a de sérieuses raisons d'admettre (8) qu'au point isoélectrique, les acides sulfoniques aminés existent, dans leurs solutions aqueuses, à peu près exclusivement à l'état d'ions amphotères, c'est-à-dire de particules qui portent deux charges de signes opposés, résultant d'une double ionisation. Un titrage électrométrique à la soude fait donc reculer l'ionisation de la fonction amine et permet de mesurer la constante de dissociation K_H de l'ion ammonium correspondant. Quant à l'acidité des groupements sulfoniques, elle est trop forte pour se prêter à une mesure directe.

Pour le titrage, j'ai employé une électrode de verre qui fonctionne correctement en milieu alcalin jusque vers p_H 12, des solutions décimolaires d'acides aminés et de la soude normale (sauf dans le cas du dérivé en C_{10} , trop peu soluble, étudié en solution N/500). Le montage électrique ne diffère, de celui qui a été utilisé dans un travail antérieur (cf. *Bull. Soc. Chim.*, 1934, 1, 390), que par l'emploi, très recommandable, d'interrupteurs à mercure. L'électrode de Kerridge a été remplacée, pour la commodité du titrage, par une simple boule, en verre mince, soufflée à l'extrémité d'un petit tube traversant un bloc de paraffine ; la boule et le tube sont remplis d'un liquide tampon de p_H connu (ClH N/10) et plongent dans un verre à pied conique qui renferme la solution dont on veut déterminer l'acidité.

La facilité de cyclisation des composés tétra- et pentaméthyléniques permettait d'envisager, dans les solutions aqueuses d'acides δ -aminobutyl- et ϵ -aminoamylsulfonique, la possibilité d'un rapprochement des groupements porteurs de charges électriques opposées et, par conséquent, une influence électrochimique mutuelle particulièrement nette. Il n'en est rien : la sulfamide se comporte comme un monoacide fort ; la basicité des groupements $-NH_2$ se manifeste déjà en α , et augmente régulièrement lorsque croît le nombre des $-CH_2-$ intercalaires, pour dépasser même très vite la basicité de l'ammoniac ($-\log K_H = 9,27$), et celle des amines grasses primaires (10,6 environ).

		$\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3^-$						
n		0	1	2	3	4	5	10
$-\log K_H$ ($\pm 0,05$, sauf indication contraire).	Vers 1	5,75	9,20	10,05	10,65	10,95	11,35	($\pm 0,2$)
		$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3^-$			$\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3^-$			
n		1	2	3	0	1		
$-\log K_H$	Env. 1,4	3,80	4,85		Env. 8,8	9,15		

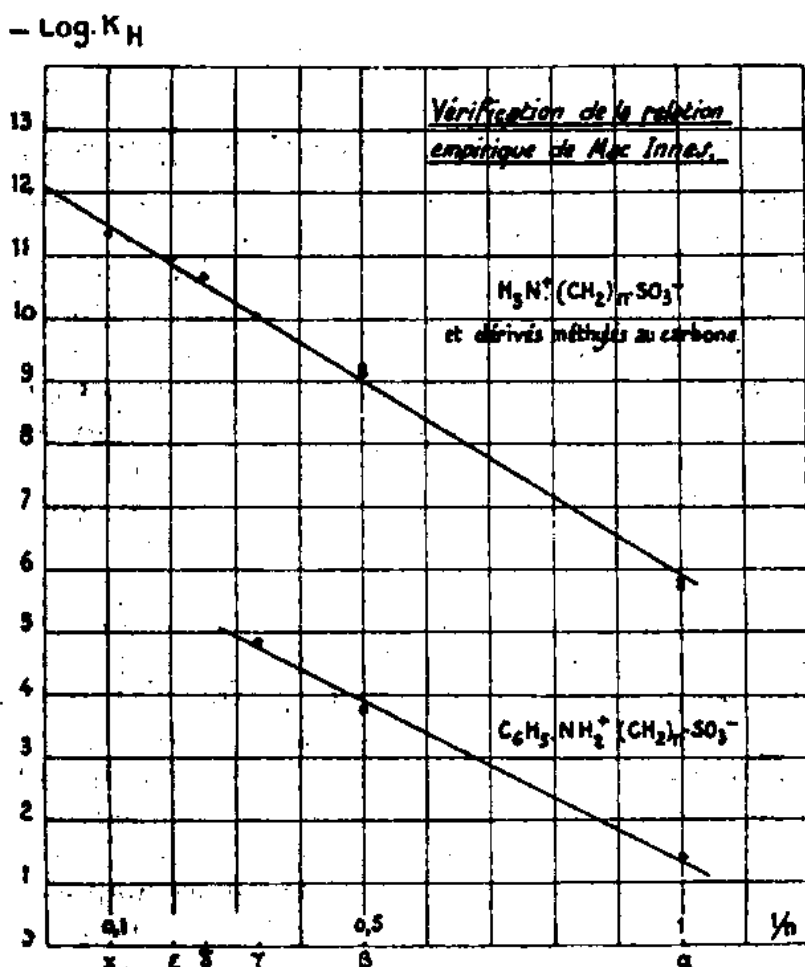
Le colorant solfoéthylé et sa leucobase feront l'objet d'une étude spéciale.

Comme dans le cas des acides aminés ordinaires, récemment étudiés par Edsall et Blanchard (9), les valeurs trouvées suivent approximativement la relation linéaire empirique de Mac Innes :

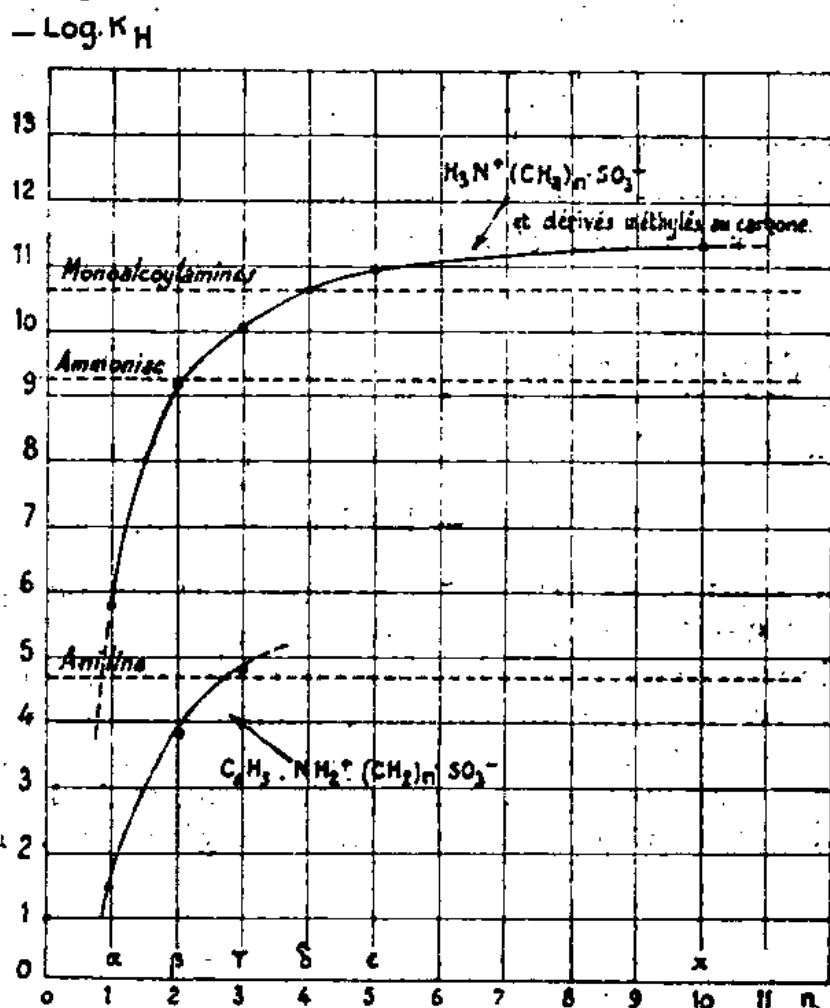
$$-\log K_H = -\log K_H^\infty - C/n,$$

n étant le nombre de $-\text{CH}_2-$. La constante C est ici très élevée, supérieure à 6 unités; $-\log K_H^\infty$ est voisin de 12.

La taurine a, pour ainsi dire, même constante de dissociation que son dérivé méthylé au carbone, l'acide amino-2-propylsulfo-nique-1, qui est, lui aussi, un acide aminé en β : ce n'est pas le nombre total d'atomes de carbone qui importe, mais bien la position relative des deux groupements ionogènes sur la chaîne



d'atomes de carbone. Un simple titrage électrométrique permet de distinguer deux isomères tels que les acides amino-2- et amino-3-propylsulfonique.



Par dissolution dans l'eau puré, la triméthylbétaine correspondant à la taurine fournit une solution neutre. Elle se comporte comme un sel d'acide fort et de base forte.

Si l'on passe de l'aniline ($-\log K_H = 4,65$) à l'acide phénylamino-méthylsulfonique, la basicité de la fonction amine disparaît presque complètement, comme je l'avais indiqué au cours d'un précédent travail (1, p. 401). Cet effet est beaucoup moins marqué pour la phényltaurine, inexistant dans le cas de l'acide γ -phénylaminopropylsulfonique (en toute rigueur, les dérivés alcoylsulfonés ne devraient pas être comparés à l'aniline, mais à la méthylaniline ($-\log K_H = 4,85$), à l'éthylaniline (5,11) et à la n -propylaniline (5,02)).

Seuls, les acides α -aminoalcoylsulfoniques qui dérivent du formol sont assez stables pour se prêter à un titrage potentiométrique précis. Même dans ce cas, au-dessus de p_H 5,5, l'acide complexe se décompose plus ou moins rapidement, en acide sulfureux, aldéhyde et amine. Pour l'acide α -aminoéthylsulfonique, après saturation partielle, le p_H du milieu (tout d'abord inférieur à 5) s'élève rapidement ; on atteint bientôt le second palier de dissociation de l'acide sulfureux (vers p_H 7). Cet acide réagit ensuite lentement avec l'aldéhyde libéré et donne le monoacide α -oxyalcoylsulfonique, ce qui explique pourquoi le p_H du milieu continue à s'élever peu à peu.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Homologues inférieurs de la taurine. — Comme premier terme de comparaison, j'ai préparé la monoamide de l'acide sulfurique $\text{H}_3\text{N}^+\cdot\text{SO}_3^-$, par action du gaz sulfureux, à 0° , sur une solution aqueuse concentrée de sulfate d'hydroxylamine et je l'ai soigneusement recristallisée dans un peu d'eau tiède, suivant les indications de Divers et Haga (10). Son point de décomposition immédiate, déterminé au bloc Maquenne, est voisin de 240° . Elle se comporte, en solution, comme un acide plus fort que l'acide sulfureux (11).

L'acide de Reinking (12) $\text{H}_3\text{N}^+\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3^-$ se forme lorsqu'on fait réagir l'ammoniaque, vers 70° , sur le dérivé bisulfite du formol; on précipite l'acide aminé par addition d'acide sulfurique dilué à la solution aqueuse, concentrée et froide, du sel d'ammonium. Décomposition immédiate à 220° , après recristallisation dans sept parties d'eau, au bain-marie.

En employant l'éthanal au lieu du formaldéhyde, j'ai obtenu, avec un rendement médiocre, le composé méthylé au carbone, moins stable, plus difficile à recristalliser sans décomposition. Avec le propanal, aucun résultat.

Backer et Mulder (5) ont découvert que, dans le cas du formol, le remplacement de l'ammoniaque par des solutions aqueuses d'amines primaires fournit les dérivés de l'acide de Reinking monosubstitués à l'azote. L'aniline, par exemple, se dissout rapidement dans le bisulfite à 70° et, après refroidissement, précipite le sel de sodium $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{Na}$, facile à purifier, parfaitement blanc, très stable (tandis que l'acide libre correspondant jaunit lors du séchage).

Taurine (acide β -aminoéthylsulfonique) $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_3\text{NS}$.

C'est le mieux connu de tous les acides aminoalcoylsulfoniques; une étude de ses diverses synthèses m'a permis de me familiariser avec les propriétés très particulières de la série : grande solubilité dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique concentré, insolubilité dans l'alcool, absence de volatilité, hauts points de fusion (*), énorme dépression du point de fusion par mélange de deux acides aminés différents.

On pouvait donc prévoir que la séparation des autres substances organiques serait facile. Par contre, seul, un épuisement par l'acide chlorhydrique concentré permet d'extraire, sans difficulté, les produits qui nous intéressent de leurs mélanges avec des sels minéraux.

Aucun de ces produits n'étant volatil, le soufre a été dosé par gravimétrie, à l'état de sulfate de baryum, après fusion alcaline oxydante, et l'azote par la méthode de Kjeldahl, en présence de

(*) Les points de fusion instantanée, indiqués dans ce travail, ont été déterminés au bloc Maquenne, sans correction, le thermomètre pénétrant dans le bloc jusqu'au point 210° de la graduation.

mercure comme catalyseur. Mais, surtout dans le cas de la taurine, les pourcentages d'azote trouvés sont trop faibles si l'on néglige de faire bouillir la solution sulfurique 3 ou 4 heures après décoloration totale, sans doute à cause de la formation d'un complexe mercuriel très stable (13). La solution sulfurique ne doit pas précipiter lors de la reprise par l'eau.

1. *Taurine à partir de la monoéthanolamine.* — Pour préparer des quantités notables de taurine, on peut partir de la monoéthanolamine qui est aujourd'hui un sous-produit de la fabrication industrielle de la triéthanolamine. L'action directe du sulfure de carbone, en milieu alcoolique alcalin (14) fournit une mercaptothiazoline de P. F. 105°, mais le rendement est assez médiocre (30 à 40 0/0); l'oxydation de ce composé par l'eau de brome (15) ne doit être regardée que comme un mode de formation de la taurine car elle aboutit à un mélange complexe et met en jeu des volumes déconcertants de liquide.

L'estérification de l'hydroxyle de l'aminoalcool se fait aisément au moyen du chlorure de thionyle (16). Le chlorhydrate d'amine chlorée peut être directement traité par un sulfite alcalin, ou cyclisé, à l'aide d'une lessive concentrée de soude, en éthylèneimine volatile dont une solution aqueuse d'acide sulfureux ouvre rapidement le cycle, pour donner de la taurine à peu près pure (17).

Mieux vaut encore faire réagir l'acide bromhydrique sur l'éthanolamine, car le bromhydrate de brométhylamine n'est pas hygroscopique : il est, par suite, très facile à purifier et le rendement dépasse 75 0/0 (*). Cette estérification, la sulfonation ultérieure par un excès de sulfite et la purification de la taurine obtenue ont été mises au point, en 1936, par F. Cortese (6) et m'ont permis de préparer 140 g. de produit, beaucoup plus facilement que je n'en avais eu quelques grammes par les méthodes précédentes. A partir de la β -oxyéthylamine, le rendement est supérieur à 60 0/0 du rendement théorique. Après dissolution dans 3 à 4 parties d'eau chaude, on observe une lente recristallisation en belles aiguilles transparentes. Le produit parfaitement pur ne trouble plus une solution de nitrate d'argent et n'a aucun goût salé ou amer, contrairement aux affirmations de certains auteurs. P. F. 328°.

La phényltaurine n'a pu être préparée par la même méthode, à partir de phényléthanolamine : il y a vraisemblablement polymérisation complète de la β -chloréthylaniline, suivant le mécanisme indiqué.

En remplaçant le bromhydrate de brométhylamine par le bromhydrate de bromocholine, on obtient la *taurobétaine* : $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_2.\text{SO}_3^-$. Cette bétaine ne se décompose instantanément, à sec, qu'au-dessus de 360°, mais elle est rapidement hydro-

(*) Le reste paraît constitué par des polymères. La fonction bromure d'alcyle de l'amine bromée réagirait (18) sur la fonction amine d'une autre molécule, suivant le schéma type :



Le dimère obtenu pourrait réagir, à son tour, d'une manière analogue.

lysée, en solution alcaline, avec libération de triméthylamine (*).

2. *Taurine à partir de l'acide β -chloropropionique.* — L'acide chloré est transformé, par ébullition avec une lessive concentrée de sulfite, en acide β -sulfopropionique, déjà préparé, de la même manière, par Rosenthal (19) à partir du dérivé iodé. En passant par le sel de baryum, on a, dans les deux cas, un excellent rendement en diacide pur.

Pour obtenir de la taurine, il faut remplacer le carboxyle par une fonction amine primaire ce qui peut être réalisé, en une seule opération, au moyen d'acide azothydrique (4).

On dissout 1/20 de molécule de l'acide sulfoné dans 50 cm³ d'acide sulfurique à 66° B⁶, surmontés de 50 cm³ de chloroforme, et l'on introduit, très lentement, vers 45°, 4 à 5 g. d'azoture de sodium. Environ 1/2 heure après cessation de tout dégagement gazeux, on laisse refroidir et jette le tout, avec précaution, dans 300 cm³ d'alcool à 95°. Il se forme un précipité blanc qui est recueilli et épuisé par de petites quantités d'acide chlorhydrique concentré; la solution chlorhydrique filtrée est évaporée au bain-marie; on reprend ensuite par un peu d'eau, on précipite la taurine par l'alcool, on la recristallise dans un mélange d'alcool et d'eau et finalement dans l'eau pure.

La médiocrité du rendement (1,25 g.; environ 20 0/0) est peut-être due à la proximité des deux groupements acides, sulfonique et carboxylé: on sait en effet que, dans le cas du passage des diacides gras aux diamines, la réaction à l'azoture a un rendement de plus en plus faible lorsque diminue le nombre des (CH₂) intercalaires. Quoi qu'il en soit, l'identité du produit de cette préparation avec la taurine obtenue en partant de l'éthanolamine, ou du β -oxyéthylsulfonate de sodium, montre que l'on peut remplacer ainsi un carboxyle par un groupement aminé sans toucher au groupement sulfonique.

3. *Taurine et N-phényltaurine à partir de l'oxyde d'éthylène.* *Modification de la synthèse de Kolbe* (3). — Kolbe a montré, dès 1862, que l'acide β -chloréthylsulfonique fournit de la taurine par action de l'ammoniaque en tube scellé. En 1933, B. Josephson (20) a étendu cette méthode de synthèse aux dérivés de la taurine substitués à l'azote. Mais, tous deux, obtiennent l'acide sulfonique halogéné par des procédés compliqués et peu avantageux. Au cours de ce travail, j'ai préféré utiliser l'action du bisulfite sur l'oxyde d'éthylène brut, industriel (21).

Une molécule-gramme de sulfite de sodium, partiellement dissoute dans 260 cm³ d'eau, est saturée de gaz sulfureux. Le courant gazeux provenant d'un siphon à oxyde d'éthylène est entièrement absorbé par cette solution fraîche de bisulfite, soigneusement agitée et refroidie. Quand l'augmentation de poids atteint 88 g., on arrête l'opération; après une nuit de contact, on évapore presque à sec au bain de sable et sèche l'oxyéthylsulfonate à l'étuve, en

(*) Je tiens à remercier M. E. Kahane qui a eu l'amabilité de me remettre six grammes de ce produit pur, préparé par un laboratoire industriel, d'après les indications générales données dans ce travail.

élevant peu à peu la température jusqu'à 180°. Une purification plus poussée est inutile.

Un traitement par le pentachlorure de phosphore, en excès, fournit le chlorure d'acide sulfonique β -chloré (Eb₂₆ : 107°) avec un rendement voisin de 50 0/0, à partir de l'oxyde d'éthylène. Kolbe, et tous ceux qui ont repris son procédé, décomposaient le chlorure d'acide, très stable, par l'eau pure, en tube scellé ; j'ai constaté qu'en présence d'une trace de diméthylaniline, l'hydrolyse est complète après trois heures d'ébullition à la pression ordinaire. On évapore à feu nu, puis au bain-marie, pour chasser l'eau et l'acide chlorhydrique ; il reste un liquide huileux, constitué par l'acide chloré humide.

J'ai cherché à éviter la manipulation du chlorure d'acide, lacrymogène, et sa préparation, relativement longue, et coûteuse à cause de la grande quantité de pentachlorure de phosphore mise en œuvre.

La fonction alcool du sel de sodium de l'acide β -oxyéthylsulfonique peut être estérifiée par ébullition à reflux sous une grande colonne avec un excès du mélange azéotropique (eau + acide bromhydrique) bouillant à 123°. A cinq ou six reprises, on accélère l'ébullition, pour éliminer l'eau formée, jusqu'à ce que le thermomètre placé au sommet de la colonne se maintienne à 123°. La majeure partie de l'acide bromhydrique peut être récupérée. On évapore à sec ; la masse est purifiée par dissolution dans l'alcool à 65° bouillant (400 cm³ par molécule-gramme) et par traitement au noir animal. Après refroidissement, cristallisent des écailles nacrées, sans point de fusion, se décomposant à une température supérieure à 300°. Le rendement, à partir de l'oxyde d'éthylène, atteint 60 0/0 du rendement théorique, en dérivé bromé Br.(CH₂)₂.SO₃Na (*), plus réactif que le dérivé chloré correspondant : sans exiger l'emploi d'autoclave ou de tube scellé, une solution de ce sel de sodium, dans l'ammoniaque saturée, a fourni, après une semaine à froid, un rendement très satisfaisant en taurine.

N-phényltaurine C₈H₁₁O₃NS. — Il y a intérêt à modifier le procédé de Josephson de la manière suivante :

Une molécule d'acide chloréthylsulfonique ou de brométhylsulfonate de sodium est chauffée avec respectivement quatre ou trois molécules d'aniline, pendant 8 heures, au bain d'huile, entre 160 et 180° ; on reprend par un litre d'eau, on ajoute, dans le premier cas 220 cm³, dans le second cas 110 cm³ de soude 10 N et l'on entraîne soigneusement à la vapeur toute l'amine en excès ; on neutralise et concentre à 500 ou 600 cm³ : la phényltaurine cristallise en croûtes grisâtres. Les sels alcalins sont éliminés des eaux-mères, encore riches en phényltaurine, par le traitement habituel à l'acide chlorhydrique concentré. Tout le produit brut est blanchi au noir animal et subit deux ou trois cristallisations troublées dans des mélanges bouillants de 60 volumes d'alcool à 95° et 100 volumes d'eau. On

(*) Déjà préparé, moins avantageusement, par action du sulfite de sodium sur un excès de bromure d'éthylène, en solution hydro-alcoolique (22).

obtient finalement une fine poudre gris clair, à saveur acide un peu astringente, constituée par des paillettes nacrées. Le rendement varie entre 60 et 80 0/0 suivant le soin avec lequel ont été conduites toutes les récupérations. P. F. 306° (et non 269° : le produit préparé par Josephson renfermait peut-être des traces d'acide phénylamino-bis-éthylsulfonique).

Analyse. — Trouvé : S 15,87. — Calculé : 15,92.

*p.p'-bis-β-sulfoéthylamino-triphénylméthane
et colorant correspondant.*

Les colorants carbénium sulfonés sur une chaîne grasse fixée à l'azote ont fait récemment l'objet de plusieurs brevets de préparation (23). Pour rendre compte quantitativement de leurs remarquables propriétés électrochimiques, j'ai préparé le plus simple d'entre eux, le violet de Doebner sulfoéthylé sur les deux azotes :

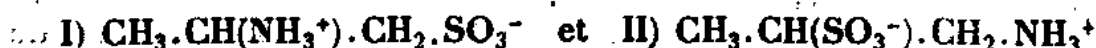


Une solution de 15,5 g. de phényltaurine dans 50 cm³ d'eau est lentement évaporée au bain d'huile. Quand la masse a pris une consistance pâteuse, on ajoute 2,7 g. d'aldéhyde benzoïque et l'on chauffe une douzaine d'heures, au bain d'huile vers 150°, en malaxant fréquemment. Les dernières traces d'eau s'échappent au bout d'un court réfrigérant à air adapté au ballon ; l'aldéhyde entraîné est remis en réaction. Après refroidissement et plusieurs épaissements à l'eau bouillante, il reste, dans le ballon, le dérivé du triphénylméthane, très difficile à purifier à cause de son insolubilité dans la plupart des solvants usuels (eau, alcool, acide acétique). P. F. > 315°.

Cette leucobase verdit lentement à l'air. Elle peut être oxydée à froid par le procédé habituel au moyen de bioxyde de plomb, en solution chlorhydrique. Le colorant est recristallisé dans l'eau après épaissement au soxhlet par l'alcool qui ne dissout pas les impuretés minérales. Cristaux mordorés. La solution, d'un bleu intense, présente, comme on pouvait s'y attendre, une teinte à peu près identique à celle du dérivé *p.p'*-bis-sulfométhylaminé, instable, obtenu par action du formol sur une solution sulfureuse de violet de Doebner (généralisation de la réaction de Schiff (1) p. 351).

C-méthyltaurines $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_3\text{NS}$.

On pouvait prévoir l'existence des deux isomères β :



Il semble que, seul, le premier ait été préparé.

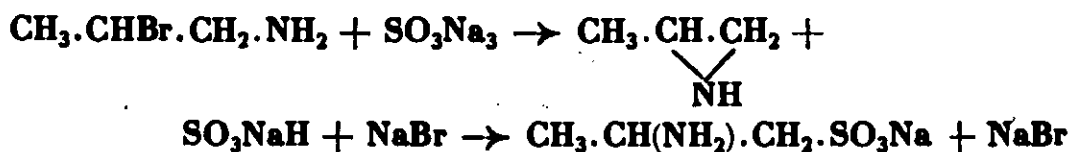
Gabriel et Ohie (24) ont montré que c'est lui qui se forme par action d'une solution aqueuse d'acide sulfureux sur la propylèneimine. Cette méthode m'a fourni environ 2 g. de produit fondant

entre 320 et 330°. La β -bromopropylamine, nécessaire pour la préparation de l'imine, a été obtenue en faisant agir une solution saturée d'acide bromhydrique sur l'allylamine (25); j'ai opéré à froid, dans l'espoir d'améliorer le rendement, très médiocre d'après Josephson (20); cependant, après plusieurs semaines de contact, la majeure partie du produit s'était transformée en polymères (voir p. 11, en note) et donnait, avec la lessive de soude, une huile basique, non volatile.

De 50 g. de β -bromopropylamine impure, traités par un excès de sulfite, il a été possible d'extraire 5 g. d'un produit, de point de fusion voisin de 330°, qui a été identifié avec le dérivé de l'isopropylamine, précédemment obtenu.

Analyse. — Trouvé : S 23,1. — Calculé : 23,02.

Il y a donc eu transposition, avec formation intermédiaire probable de l'imine :



Les polymères ont fourni, par sulfonation, une pâte gluante, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, analogue à la masse obtenue dans divers essais, infructueux, entrepris pour préparer un acide aminosulfonique défini en fixant directement l'acide sulfureux sur l'allylamine ou sur l'allylformamide (à la température et à la pression ordinaires, l'acide sulfureux ne réagit pas sur l'allylphthalimide).

Quant à la β -sulfopropylamine qui, normalement, aurait dû se faire, rien n'a permis de la déceler. Peut-être a-t-elle été détruite au cours des longs traitements, en milieu fortement acide, exigés par l'isolement de son isomère dont le point de fusion élevé semble confirmer la pureté. Cette instabilité a été corroborée par le résultat négatif des essais suivants.

Action du sulfite de sodium, en solution aqueuse, sur la β -bromopropylphthalimide et hydrolyse consécutive. — Pour éviter la transposition précédente, j'ai cherché à réaliser la sulfonation après blocage de la fonction amine à l'état de phthalimide, suivant la méthode qui sera exposée en détail à propos de l'isomère γ .

Le dibromopropane-1.2 réagit mal sur la phthalimide potassée. Bien que le mélange des deux phthalimides bromées, obtenues en quantités à peu près égales mais de points de fusion très différents, se soit montré facile à séparer par cristallisation fractionnée, j'ai préféré préparer, directement à l'état pur, la phthalimide fondant à 110°, seule susceptible de fournir le composé II (Méthode de Johnson et Jones (26) : action de l'anhydride phthalique sur le sénévol et fixation d'acide bromhydrique, à froid, sous pression; dans une opération bien conduite, le rendement, à partir du sénévol, atteint 68 0/0 du rendement théorique).

La phthalimide se dissout lentement dans la solution de sulfite

bouillante ou chauffée au bain-marie, en présence ou en l'absence d'alcool, d'iodure de potassium, de traces de dibromopropane ou de diphtalimide. Mais aucun essai n'a fourni l'acide aminosulfonique cherché. Cet échec est à rapprocher de la formation inattendue de propénylphtalimide par action du phénate de sodium ou du malonate d'éthyle potassé sur la même phtalimide β -bromée (26).

Plusieurs auteurs ont cependant cru obtenir la β -sulfopropylamine, en oxydant diverses thiazolines substituées, au moyen de l'eau de brome. Il serait intéressant de reprendre leurs méthodes, avec l'aide des moyens de contrôle physique modernes. Le mode de formation donné par Gabriel et Colman (27) paraît, lui aussi, sujet à caution : ils attribuent la constitution suivante au dérivé bromé qui leur a servi de matière première (P. F. 273°) :



Après avoir répété la préparation, j'ai constaté, par étude électrométrique, que l'on n'a pas affaire, en réalité, à un corps pur. La réduction du mélange a pu fournir un peu d'acide γ -sulfoné, à partir de l'isomère β -bromé $\text{SO}_3^- \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_3^+$, ce qui correspondrait assez bien au point de fusion indiqué (290°).

Acide γ -aminopropylsulfonique. $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3\text{NS}$.

On n'avait guère préparé jusqu'ici que des traces de ce corps, le plus souvent impures, par oxydation de thiazolines (28, 29).

1. *Ouverture de la triméthylène-imine.* — Le cycle à trois carbones peut être ouvert, dans les mêmes conditions que celui de l'éthylène-imine, par une solution aqueuse de gaz sulfureux :



Mais la préparation de l'imine est laborieuse (30). Après beaucoup de travail, avec un très mauvais rendement à partir du bromure de triméthylène, ce nouveau mode de formation m'a fourni environ 1,5 g. d'acide qui a été soigneusement purifié et identifié avec le produit de l'opération suivante.

2. *Action d'un sulfite alcalin sur la γ -bromopropylphtalimide.*
Hydrolyse. — Pour avoir un poids appréciable d'acide γ -aminopropylsulfonique, la meilleure méthode consiste à partir de cette phtalimide bromée qui s'obtient, très aisément, en faisant réagir la phtalimide potassée sur un excès de bromure de triméthylène (31). Rendement 60 0/0.

Un dixième de molécule (26,8 g.) de phtalimide bromée, fondant vers 70°, est chauffé à l'ébullition ou mieux au bain-marie (agitation mécanique) avec une solution de 25 g. de sulfite de sodium dans 100 cm³ d'eau, jusqu'à disparition complète de la couche huileuse, ce qui demande au moins une quinzaine d'heures à la température du bain-marie. On filtre, pour éliminer la diphtalimide inattaquée, souvent présente, en petite quantité, dans la phtalimide bromée utilisée. Il est inutile de chercher à isoler la phtalimide sulfonée ou

son sel de sodium, très solables : afin de libérer la fonction amide, on ajoute 50 cm³ de soude 10 N et l'on fait bouillir deux heures. L'acide phtalique formé est précipité par 100 cm³ d'acide chlorhydrique concentré : la liqueur filtrée et les acides de lavage sont évaporés au bain de sable. L'excès d'acide fort détruit le sulfite soustrait en réaction. Pour éliminer le chlorure de sodium, on reprend ensuite la masse par 100 cm³ d'acide chlorhydrique, le plus concentré possible, on filtre sur lina et lave soigneusement cinq ou six fois le précipité avec 10 cm³ d'acide concentré. Tous les filtrats sont réunis et évaporés au bain-marie jusqu'à consistance pâteuse. On ajoute alors, à chaud, 100 cm³ d'alcool à 96°, en agitant énergiquement avec une baguette de verre : si l'évaporation a été assez complète, l'acide γ -aminopropylsulfonique précipite en totalité, au cours du refroidissement. Le produit est essoré, lavé à l'alcool, recristallisé, deux fois, dans le moins possible d'un mélange de 3 volumes d'alcool et 1 volume d'eau. Les filtrats sont évaporés et traités par 30 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, pour les débarrasser de petites quantités de chlorure de sodium, ce qui permet de récupérer quelques grammes d'acide. Rendement 50 à 60 0/0. Aucune saveur. P. F. 290-292°.

Analyse. — Trouvé : S 23,05 ; N 10,12, — Calculé : S 23,02 ; N 10,07.

Si l'on avait abandonné pendant 24 heures, à froid, la phtalimide sulfonée brute avec l'acide chlorhydrique concentré nécessaire pour éliminer le chlorure de sodium, l'acide phtalique aurait précipité peu à peu. Mais l'hydrolyse par la soude bouillante est plus complète et fournit, avec un rendement meilleur, un produit facile à purifier, totalement exempt d'amide à saveur amère.

L'acide γ -aminopropylsulfonique se présente sous deux aspects cristallins : dans les mélanges riches en alcool, on obtient des écailles brillantes, parfaitement blanches ; après dissolution dans une très petite quantité d'eau tiède, il recristallise très lentement, comme la taurine, en aiguilles ou longues lamelles transparentes.

3. *Généralisation de la synthèse de Kolbe. Préparation à partir de l'alcool allylique.* — Si l'on agite à froid l'alcool allylique avec un petit excès d'une solution concentrée et fraîche de bisulfite, il passe peu à peu entièrement en solution (82). La masse est évaporée à sec au bain de sable et séchée, à l'étuve, à une température inférieure à 150°. L'oxypropylsulfonate de sodium brut ainsi obtenu (182 g., soit une molécule-gramme) a été traité par le pentachlorure de phosphore en excès (420 g.) comme son homologue inférieur. Après rectification dans le vide, on obtient le chlorure d'acide chloré ($C_3H_5O_2SCl_2$, Eb₁₅ : 125°) avec un rendement d'environ 40 0/0. Ce corps est un peu moins agressif que le chlorure de β -chloréthylsulfonyle, mais il possède aussi une odeur piquante, rappelant celle du sénévol.

L'acide chloré, résultant de l'hydrolyse en présence de diméthylaniline (voir page 18), est traité par l'ammoniaque en tube scellé et fournit de fines aiguilles d'un acide sulfonique aminé fondant à 290° qui a été identifié avec le produit obtenu par les deux méthodes précédentes.

Cette identification prouve que, dans l'action du bisulfite sur l'alcool allylique, le groupement sulfonate se fixe en γ par rapport à la fonction alcool. Ainsi se trouvent vérifiées les conclusions de Marckwald et Frahne (32). Il y a intérêt à utiliser un bisulfite fraîchement préparé par action d'un courant de gas sulfureux sur une solution saturée de sulfite neutre, et renfermant un léger excès de ce dernier. En effet, l'anhydride sulfureux, même en présence d'eau, se fixe sur l'alcool non saturé pour donner des polymères résineux, incolores, insolubles dans la plupart des liquides usuels. L'acide γ -oxypropylsulfonique, libéré de son sel de sodium au moyen d'acide chlorhydrique concentré, ne paraît cependant pas pouvoir être déshydraté, en sulfolactone, par chauffage modéré : il charbonne à l'étuve dès 110-120°.

Acide γ -phénylaminopropylsulfonique, $C_9H_{13}O_3NS$.

Cette préparation peut être calquée sur celle de l'homologue phénylé inférieur, mais la solubilité dans l'eau est plus grande : il y a intérêt à utiliser, pour les recristallisations, de l'alcool à 75°. Comme dans le cas de la phényltaurine, les solutions aqueuses se colorent rapidement à l'air. Le rendement en produit presque blanc n'a pas dépassé 35 0/0.

P. F. 265°. Saveur à peine acide, très astringente.

Analyse. — Trouvé : S 14,90. — Calculé : S 14,88.

Acide δ -aminobutylsulfonique, $C_4H_{11}O_3NS$.

1. *Préparation à partir du bromure de triméthylène.* — Le dibromure est transformé en bromure de γ -phénoxypropyle (rendement : 68 0/0), en phénoxybutyronitrile (85 0/0) (33) et en chlorhydrate de δ -phénoxybutylamine (90 0/0) (34), facile à purifier par dissolution dans le minimum d'alcool et par précipitation de la liqueur filtrée au moyen d'éther. Ces fines écailles blanches (P. F. déc. 140°) sont aisément transformées en chlorhydrate de chlorobutylamine : on les chauffe, en tube scellé à 180°, pendant quelques heures, avec un excès d'acide chlorhydrique concentré (34).

Pour avoir l'amine sulfonée, on évapore à sec, au bain-marie, très lentement (2 heures), une solution de 5 g. de chlorhydrate (env. 1/30 de molécule), dans 35 cm³ d'eau et 9 g. de sulfite de sodium, en ajoutant progressivement 30 cm³ d'une solution à 10 0/0 de sulfite. L'acide sulfonique est extrait et purifié par la méthode habituelle.

Longues lamelles incolores, insapides. P. F. 263°. Rendement : 1,2 g. (24 0/0).

Analyse. — Trouvé : S 20,92. — Calculé : S 20,91.

Malgré la faible alcalinité du milieu, la majeure partie du produit a été transformée en pyrrolidine entraînable à la vapeur d'eau (env. 0,75 g., rendement 35 0/0) et en produits non entraînables à

réaction basique. Pour éviter la cyclisation irréversible, mieux vaut, dans ce cas, traiter, par le sulfite alcalin, la δ -bromobutylphthalimide.

2. *Préparation à partir de l'acide adipique.* — Cette méthode est longue, mais elle fournit des rendements très acceptables à partir d'une matière première peu coûteuse. Par le procédé de Braun et Lemke (35), on passe, en 5 opérations, du diacide au bromure de tétraméthylène. Rendement global 33 0/0. Comme dans le cas de la préparation du dibromopentane à partir de la benzoypipéridine (36), on peut mélanger intimement la tétraméthylènedibenzamide avec un léger excès de tribromure de phosphore et n'ajouter qu'ensuite le brome.

151 g. de dibromure sont traités, suivant la méthode habituelle (31), par 47 g. de phthalimide potassée sèche (une heure au bain d'huile, avec agitations fréquentes de la masse chauffée vers 240°; refroidissement; entraînement, à la vapeur, de l'excès de bromure dont 94 g. sont récupérés, et recristallisation du résidu non entraînable dans 140 cm³ d'alcool). On obtient 57 g. de δ -bromobutylphthalimide fondant à 79°. Rendement 76 0/0. Le produit pur (déjà préparé par Gabriel et Maass à partir de la phénoxybutylamine) fond à 80°,5 (37).

Le procédé de sulfonation indirecte décrit à propos de la γ -bromopropylphthalimide s'applique encore ici. Il est bon de chauffer au bain-marie, pendant environ 20 heures, et de terminer par 2 heures d'ébullition, après addition de quelques grammes de sulfite. Le produit obtenu à partir de 43 g. de phthalimide purifiée (0,15 mol.) peut être recristallisé dans un mélange de 25 cm³ d'eau et 20 cm³ d'alcool. Après récupération dans les eaux-mères, rendement 14,5 g., 63 0/0.

Acide α -aminoamylsulfonique. $C_5H_{13}O_3NS$.

L'ouverture de la pipéridine par une solution aqueuse d'acide sulfureux n'a pu être réalisée mais, à l'aide de pentachlorure de phosphore, il est facile de passer de la benzoypipéridine au chloro-1-benzoylamino-5-pentane (méthode de von Braun (38). Rendement 43 0/0).

La sulfonation de l'amide halogénée a été réalisée de la manière suivante :

67,5 g. d'un produit purifié fondant à 61° sont chauffés à l'ébullition et à reflux, pendant 5 heures, dans un ballon de 500 cm³, avec 300 cm³ d'eau et 75 g. de sulfite de sodium. La benzamide passe rapidement en solution. On pourrait isoler la benzamide sulfonée, non hydrolysable, à froid, par l'acide chlorhydrique. Il est préférable de libérer immédiatement le groupement aminé en faisant bouillir la solution, pendant quelques heures, avec 50 cm³ de lessive de soude 10 N. Après refroidissement, l'acide benzoïque est précipité, au moyen d'acide chlorhydrique, et essoré; on en enlève les dernières traces par épuisement à l'éther. On évapore doucement à sec, on détruit le sulfite et précipite le chlorure de sodium par un excès d'acide chlorhydrique concentré. Même méthode de purification que

pour l'homologue inférieur. Rendement 30 g., 60 0/0. Poudre blanche ou longues aiguilles incolores et sans saveur, encore très solubles dans l'eau, très peu solubles dans l'alcool. P. F. 310-312°.

Analyse. — Trouvé : S 19,13 ; N 8,41. — Calculé : S 19,16 ; N 8,38.

Acide α -aminodécylsulfonique. $C_{10}H_{23}O_3NS$.

L'acide undécanolique bromé en bout de chaîne (P. F. 52°) se prépare par fixation d'acide bromhydrique sur l'acide undécylénique (39). Sur cette matière première, purifiée par recristallisation dans l'éther de pétrole, j'ai fait réagir successivement un sulfite alcalin et l'acide azothydrique.

L'acide bromé (17 g., env. 1/19 mol.) est chauffé à reflux pendant 10 heures, avec un poids égal de sulfite de sodium et 50 cm³ d'eau. On obtient, après refroidissement, une masse blanche qui se dissout à froid dans une lessive alcaline. On filtre, et reprécipite par un excès d'acide chlorhydrique concentré. La pâte, constituée par de fins cristaux très blancs, est essorée, lavée avec un peu d'eau, chauffée au bain-marie : elle se liquéfie et sèche. Peu soluble dans l'alcool, elle peut être recristallisée dans l'eau bouillante. Rendement 15,5 g., P. F. 219°.

10 g. de l'acide précédent sont dissous dans 40 cm³ d'acide sulfurique à 66° B^e, surmontés de 40 cm³ de chloroforme. On ajoute peu à peu, vers 45°, 3,3 g. d'azoture de sodium. Quand la réaction est terminée, on jette la solution sulfurique dans un litre d'eau froide. Le précipité est dissous dans 500 cm³ d'acide chlorhydrique concentré ; quelques impuretés se séparent par décantation. On évapore doucement à sec. Le produit obtenu est peu soluble dans l'alcool et dans l'eau froide (env. 0,5 g. par litre) ; il recristallise lentement, en fins cristaux, de ses solutions dans l'eau bouillante, ce qui permet aisément de le purifier : les impuretés se coagulent et restent sur les filtres. Rendement 50 0/0. P. F. déc. 340°.

Analyse. — Trouvé : S 13,46 ; N 5,94. — Calculé : S 13,50 ; N 5,90.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) P. RUMPF, *Ann. Chim.*, (11), 1935, 3, 327-442.
- (2) P. RUMPF, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 1935, 2, 882-894.
- (3) KOLBE, *Ann.*, 1862, 122, 33-47.
- (4) M. OESTERLIN, *Z. angew. Chem.*, 1932, 45, 536.
- (5) H. J. BACKER et H. MULDER, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1933, 52, 454-468.
- (6) F. CORTESI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 191-192.
- (7) N. BJERRUM, *Z. physiol. Chem.*, 1923, 104, 147-173.
- (8) P. RUMPF, La théorie de l'ion amphotère, 1936. Paris. Hermann.
- (9) J. T. EDSALL et M. H. BLANCHARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, 55, 2337-2353.
- (10) DIVERS et HAGA, *J. Chem. Soc.*, 1896, 69, 1634-1638.
- (11) JOJI SAKURAI, *J. Chem. Soc.*, 1896, 69, 1654-1661.
- (12) K. REINKING, E. DEHNEL et H. LAEHRDT, *Ber.*, 1905, 38, 1077.

- (13) F. KUTSCHER, *Z. physiol. Chem.*, 1903, 38, 120.
- (14) S. GABRIEL, *Ber.*, 1899, 22, 1152-1153.
- (15) L. KNORR et P. RÖSSLER, *Ber.*, 1903, 36, 1281.
- (16) K. WARD JR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, 57, 914-916.
- (17) S. GABRIEL, *Ber.*, 1888, 21, 2667-2668.
- (18) J. C. COWAN et C. S. MARVEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 2277-2279.
- (19) T. ROSENTHAL, *Ann.*, 1866, 233, 15-38.
- (20) B. JOSEPHSON, *Biochem. Z.*, 1933, 285, 448-455; 286, 9-17.
- (21) W. M. LAUBER et A. HILL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 1878-1874.
- (22) C. S. MARVEL, G. F. BAILEY et M. S. SPARBERO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, 49, 1833-1837.
- (23) Brevet ail. 606248; 615094. Brevet fr. 780942. Brevet sov. 31523.
- (24) S. GABRIEL et H. OHLE, *Ber.*, 1927, 50, 804-818.
- (25) S. GABRIEL et C. F. v. HIRSCH, *Ber.*, 1896, 29, 2747.
- (26) T. B. JOHNSON et D. B. JONES, *Amer. Chem. Journ.*, 1901, 45, 343-356.
- (27) S. GABRIEL et J. COLMAN, *Ber.*, 1906, 39, 2889-2892.
- (28) S. GABRIEL et W. E. LAUBER, *Ber.*, 1890, 23, 92.
- (29) G. PINKUS, *Ber.*, 1893, 26, 1079.
- (30) W. MARCKWALD, *Ber.*, 1898, 31, 3264; 1899, 32, 2031-2035.
- (31) S. GABRIEL et J. WEINER, *Ber.*, 1888, 21, 2671.
- (32) W. MARCKWALD et H. H. FRAHNE, 1898, 31, 1854-1865.
- (33) J. LOHMANN, *Ber.*, 1891, 24, 2631-2641.
- (34) S. GABRIEL, *Ber.*, 1891, 24, 3231-3235.
- (35) J. v. BRAUN et G. LEMKE, *Ber.*, 1922, 55, 8526-8536.
- (36) Synthèses organiques, 1935, Paris, Masson, 190.
- (37) S. GABRIEL et T. A. MAASS, *Ber.*, 1899, 32, 1268-1272.
- (38) J. v. BRAUN et A. STEINDORFF, *Ber.*, 1905, 38, 2336-2339.
- (39) FLASCHENTRÄGER, *Z. physiol. Chem.*, 1930, 192, 245.

(Institut de Chimie de Paris, Laboratoire de Perfectionnement.)

N° 92. — Spectre d'absorption. II. Les spectres de la toluidine, de la benzidine et de leurs chlorhydrates; par M^{re} C. de BORST, MM. P. M. HEERTJES et H. I. WATERMAN.

(10.2.1938.)

Comme suite à la recherche déjà publiée (1) il a semblé intéressant de savoir si des amines autres que l'aniline donneraient lieu aux phénomènes constatés dans le cas de ce dernier corps.

Nous avons trouvé, que le spectre du chlorhydrate d'aniline, par la saturation du groupe $-NH_2$, non seulement se trouve plus bas que celui de l'aniline, mais offre même beaucoup de ressemblance et coïncide à peu près avec le spectre du benzène. De plus il fut possible, en partant des spectres des dites substances et de celui d'une solution de chlorhydrate d'aniline dans l'eau, de calculer le degré de dissociation de ce produit dans l'eau (2).

Dans cette communication nous donnons les spectres de la *p*-toluidine et de la benzidine, de leurs chlorhydrates respectifs : *p*-toluidine $-ClH$, benzidine di- $-ClH$ et des carbures d'hydrogène dont ils dérivent : le toluène et le diphenyle.

Les quatre premières substances furent mesurées en solution aqueuse, les deux dernières dans l'hexane.

Pour l'appareillage employé et la purification des solvants, se reporter à la précédente communication.

Préparation et purification des composés mesurés.

p-Tolaidine. — Le produit jaune commercial fut recristallisé dans de l'alcool à 96 0/0 jusqu'à point de fusion constant et ensuite jusqu'à spectre constant. Ce produit fut séché dans le vide à l'abri de la lumière et fut conservé de même à l'abri de la lumière; il reste alors blanc tandis qu'à la lumière il y a assez rapidement apparition d'une coloration. Le composé est encore suffisamment soluble dans l'eau pour pouvoir y être étudié.

p-Toluidine-ClH. — La *p*-toluidine impure est dissoute dans de l'éther (25 0/0 en poids) et on y fait barboter du gaz ClH sec. Le chlorhydrate de *p*-toluidine précipite, est essoré et purifié par dissolution à froid dans de l'alcool (100 g. sur 400 cm³) et quelques cm³ ClH conc. et ensuite précipitation à l'aide d'éther. Ceci est répété jusqu'à point de fusion et ensuite spectres constants. La teneur en chlorhydrate de *p*-toluidine calculée d'après la teneur en ClH selon Mohr donna les chiffres 99,7 et 99,7 0/0 de la valeur théorique. Une petite modification doit être apportée à cette détermination, car la base (*p*-toluidine) donne une réaction colorée gênante. La *p*-toluidine peut être éliminée, lors de la détermination véritable, en épuisant à l'éther, et en lavant celui-ci à l'eau.

La mesure du degré de dissociation fut faite en solution aqueuse, et celle du spectre du produit en milieu chlorhydrique.

Benzidine. — La benzidine brute commerciale fut d'abord distillée dans le vide (3), il se forma alors un produit jaune clair. Ensuite on recristallisa dans le benzène jusqu'à ce que les critères connus fussent satisfaits. La recristallisation dans l'eau (4) ne nous satisfaisait pas. Les aiguilles très faiblement colorées en jaune pâle furent également conservées à l'abri de la lumière. Ce produit aussi était juste assez soluble pour pouvoir être étudié en solution aqueuse.

Benzidine di-ClH. — On peut préparer ce produit en dissolvant de la benzidine dans de l'alcool à 96 0/0 et précipitation du chlorhydrate en ajoutant un excès de ClH conc.

Une détermination du chlore selon ter Meulen montra que le produit blanc possède la teneur théorique en Cl. Une détermination de la teneur en ClH selon Mohr échoua par suite de la très forte coloration même de traces de benzidine. Le point de fusion ne put être pris (dissociation), et le produit ne se dissolvait d'une façon convenable dans aucun autre solvant que l'eau. Il manquait donc les critères et les moyens suffisamment sensibles pour obtenir du benzidine-di-ClH suffisamment pur pour une mesure de spectre d'absorption. C'est pourquoi nous avons renoncé à préparer ce corps et en avons déterminé le spectre en partant de benzidine pure et en étudiant celle-ci dans l'acide chlorhydrique.

Diphényle. — Par action de sodium sur une solution benzénique de monobromobenzène (5) il se forme du diphényle, lequel après évaporation du benzène et d'une petite quantité de monobromo-

benzène inchangé, peut être distillé comme produit brut. Il fut recristallisé dans de l'alcool à 96 0/0 jusqu'à point de fusion constant. Celui-ci était un peu bas, comparativement à la littérature et c'est pourquoi on recristallisa encore plusieurs fois dans de l'éther de pétrole. Toutefois ni le point de fusion ni le spectre ne changèrent par ces manipulations. Le produit cristallisa en petits feuillets incolores, limpides et brillants et fut mesuré dans l'hexane.

Toluène. — Nous avions à notre disposition du toluène ne contenant pas de soufre, provenant du « The British Drughouses Ltd ». Ce produit fut fractionné une fois d'une façon nette. La fraction (majeure partie) bouillant à 109,7° (pression 760,3 mm. Hg) fut recueillie. On en détermina la densité, l'indice de réfraction et le spectre d'absorption. Ensuite on distilla de nouveau de façon nette. Point d'ébullition de la plus grande quantité : 109°,8 sous la pression 761,0 mm. Hg. De cette fraction aussi on détermina à côté des autres constantes, le spectre d'absorption. Il apparut que toutes les constantes étaient restées les mêmes. Le spectre trouvé est donné comme spectre du toluène. On peut encore faire remarquer que le point d'ébullition trouvé concorde avec les données de la littérature.

La valeur pour la densité du toluène trouvée par les auteurs était : $d_{4}^{20,5} = 0,8625$. Cette valeur diffère notablement des données de la littérature. Le produit probablement n'est pas absolument pur. Nous constatons d'ailleurs que les valeurs de la densité du toluène trouvées dans la littérature sont très différentes. [Voyez L. Massart (10).]

Les indices de réfraction du produit recherché étaient :

$$n_{D}^{20,2} = 1,4896; n_{D}^{20,2} = 1,4941; n_{F}^{20,2} = 1,5054; n_{C}^{20,2} = 1,5150.$$

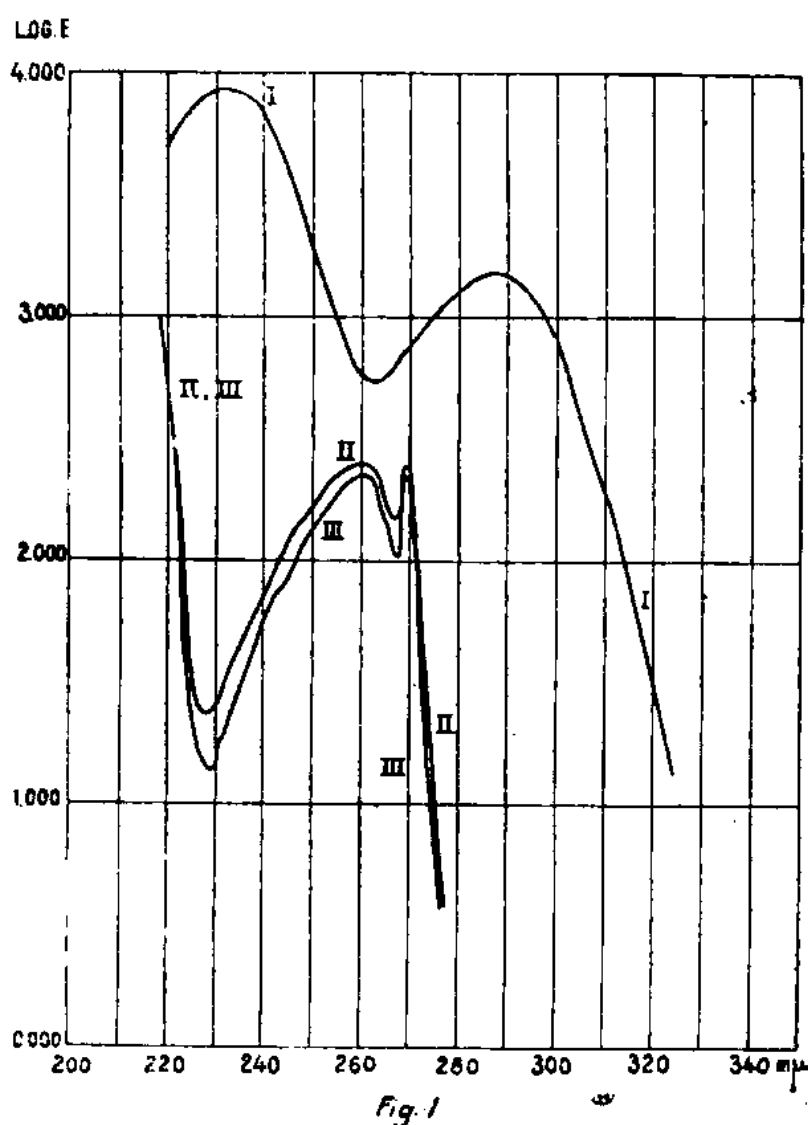
Les points de fusion déterminés et quelques-uns des plus différents parmi ceux trouvés dans la littérature sont réunis dans le tableau suivant :

	Benzidine	Diphényle	<i>p</i> -toluidine	<i>p</i> -toluidine-ClH
Propres observations....	127°,8-128°,3	68°,5	43°,5	239°,9
Littérature.....	128°,1 (3)	70°,5 (5) (6)	43°,0 (13)	243° (14)
	127°,5-128°,0 (4)	69°,0 (8)	43°,4 (11)	238-240° (15)
		68°,95 (7)	43°,6 (12)	236° (16)
		69°,85 (9)		

Courbes d'absorption obtenues.

Dans le premier graphique ont été relevés les spectres de *p*-toluidine (I), de *p*-toluidine-ClH (II), tous deux effectués en solution aqueuse, et de toluène (III), en solution dans l'hexane. Les courbes de *p*-toluidine et de toluène, mesurées dans les dits solvants sont décrites dans la littérature. Comme les figures publiées dans la littérature sont d'habitude trop petites pour pouvoir être employées avec suffisamment de précision, leur reproduction s'en trouve justifiée. A part cela il y a souvent des différences qui valent la peine d'être citées. La courbe de *p*-toluidine dans l'eau concorde avec les don-

nées de la littérature (17). On connaît deux courbes pour le toluène, l'une mesurée dans l'hexane (18), une autre dans l'heptane (19). La courbe trouvée par nous concorde le plus encore avec la figure donnée par Wolff et Herold, bien qu'il y ait encore des petites différences. La différence avec la courbe de M^{me} Ramart-Lucas est plus grande, surtout en ce qui concerne la longueur d'onde où se trouvent les deux sommets. La courbe du *p*-toluidine-ClH n'est pas connue dans la littérature. Elle fut déterminée en solution ClH. Ce sel se dissocie dans l'eau, comme le chlorhydrate d'aniline. On s'en aperçoit à plusieurs dilutions par le fait que la loi de Beer n'y est plus applicable. Par addition de ClH on peut diminuer la dissociation. Dans ce cas-ci 5 mol. ClH par mol. de chlorhydrate de *p*-toluidine étaient suffisantes pour y arriver. Une addition d'acide (10, 50, 100 mol. ClH) ne changea pas du tout la courbe trouvée.



Dans la deuxième figure ont été relevées les courbes relatives à la benzidine (en solution aqueuse) I, la benzidine-di-HCl II (en solution chlorhydrique), et le diphényle III (mesuré dans l'hexane).

Les spectres d'absorption quantitatifs de ces composés ne sont pas connus. Le spectre du dichlorhydrate de benzidine non dissocié ne peut être déterminé qu'en présence d'une grande concentration

d'acide chlorhydrique (1000 mol. ClH pour 1 mol. de sel). Il en résulte que le degré de dissociation de ce sel doit être élevé.

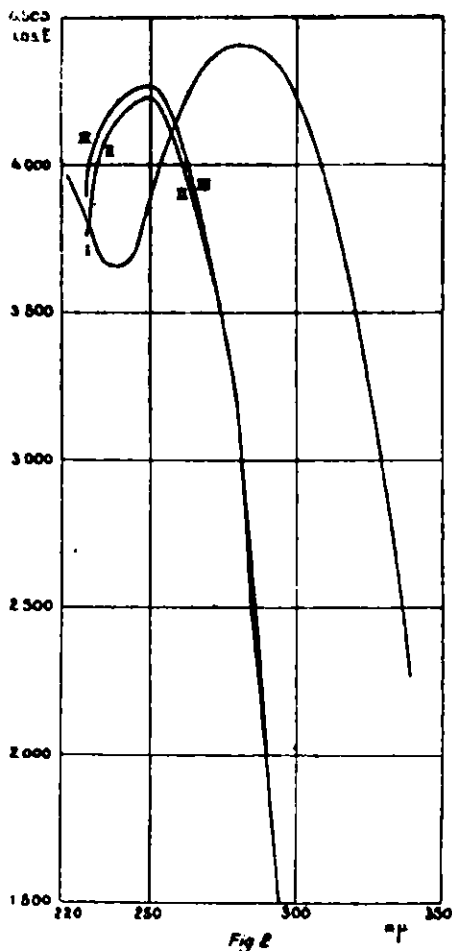


Fig 2

Il résulte des deux figures, que ce qui a été dit pour l'aniline se retrouve ici, et même d'une façon plus forte à certains points de vue. Lors de la saturation par un acide du groupe $-\text{NH}_2$ de l'aniline, groupement qui prête un caractère non saturé relativement plus fort à l'hydrocarbure aromatique dont dérive l'amine, le sel ainsi formé aura de nouveau la non saturation initiale de l'hydrocarbure, et le spectre par exemple du chlorhydrate d'une amine sera situé à la même hauteur que celui de l'hydrocarbure. Ils n'auront pas besoin d'être identiques, parce qu'il y aura différence de spectre si au lieu d'un atome H il y a un plus grand groupe saturé. Mais plus la molécule de l'hydrocarbure sera grande, par exemple par la présence des groupes alcoyl saturés, moins l'influence du groupe $-\text{NH}_2.\text{ClH}$ se fera sentir. C'est ce que nous constatons d'une façon nette dans le groupe du benzène si nous comparons l'aniline- ClH , la *p*-toluidine- ClH et la 1.2.4-xylidine- ClH (18), avec leurs hydrocarbures. Il apparaît alors que les spectres concordent d'autant plus que le poids moléculaire devient plus grand.

On devra rechercher si l'accroissement moléculaire, dans ce sens, si nous comparons la série benzénique avec la série naphthalénique et anthracénique, aura le même effet. En effet, cet accrois-

sement moléculaire a pour effet un état de tension complètement changé et par suite un changement fondamental dans le spectre de base, qui, pour la série nommée, sera déplacé vers une longueur d'onde plus grande. Nous trouvons toutefois quant au diphényle, un indice que l'accroissement moléculaire pourra aussi donner lieu à l'effet susdit, bien que ce soit, dans le fond, par des causes différentes. La benzidine par exemple a bien un spectre qui, pris globalement, est déplacé à droite et en haut par rapport à celui du diphényle, comme c'est le cas à propos de l'aniline et de la toluidine, mais tandis que le déplacement vers les plus grandes longueurs d'ondes est pratiquement le même dans les trois cas, quant à la benzidine le déplacement vers un log E plus élevé est bien plus petit que pour les autres. Ceci nous apprend, en examinant les figures, à faire spécialement attention aux maxima; mais aussi à la détermination de la moyenne log E des courbes données. L'introduction des deux groupes $-NH_2$ dans le diphényle, qui est un tout autre système que le benzène et qui est beaucoup plus non saturé (log E maximum 4,2, au lieu de 2,4 pour le benzène et le toluène), n'a que très peu d'effet sur le déplacement vers un log E plus élevé, mais seulement pour un changement de place vers des longueurs d'onde plus grandes. Si donc un groupe non saturé a déjà peu d'influence sur le déplacement vers un log E plus haut ou plus bas, le groupe saturé NH_2ClH en aura aussi peu, et le spectre du diphényle et celui du chlorhydrate de benzidine ne différeront que très peu. C'est ce que montre l'expérience.

Degré de dissociation du chlorhydrate de p-toluidine dans l'eau.

Exactement comme il a été décrit pour l'aniline-ClH on peut en partant des spectres de la p-toluidine (I) (voir fig. 3), de la p-toluidine-ClH (III) et d'une solution de p-toluidine-ClH dans l'eau (II), calculer le degré de dissociation de ce dernier.

La formule appliquée ici devient :

$$\alpha = \frac{143,6 (K_m - K_{tol. ClH})}{107,1 \times K_{tol.} - 143,6 \times K_{tol. ClH}}$$

K_m = coeff. d'extinction : mélange.
 $K_{tol.}$ = coeff. d'extinction : p-toluidine.
 $K_{tol. ClH}$ = coeff. d'extinction : chlorh. p-toluidine.

La réaction de longueur d'onde considérée s'étend entre 220-275 m μ . Selon la correction, la moyenne K a été calculée.

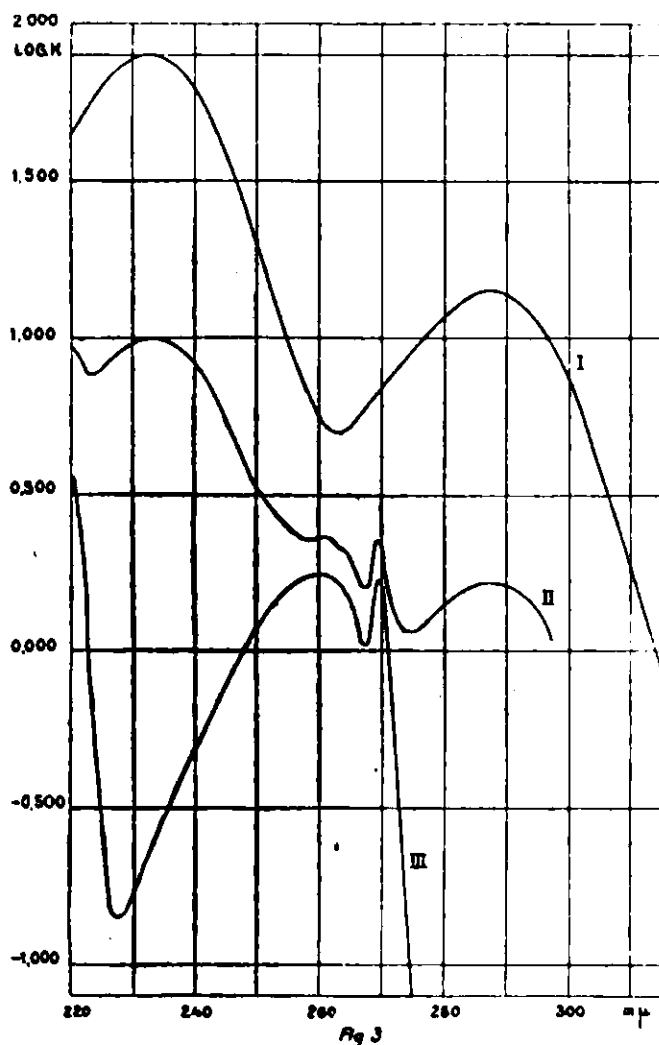
On trouva pour une solution à 18°C contenant 0.08610 g/l: $K_m = 5.305$.

D'autre part $K_{tol.} = 35,80$ et $K_{tol. ClH} = 0,983$.

D'où

$$\alpha = 0,168.$$

Si nous calculons $K_A = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}$ où V = le volume moléculaire = $\frac{1}{c} = 1668 \text{ l}$, il en vient : $K_A = 2,03 \times 10^{-5}$



Dans le tableau ci-dessous nous avons réuni les valeurs trouvées par nous pour α et K_A , pour *p*-toluidine-ClH, comme celles des deux solutions d'aniline-ClH dans la publication précédente, et à côté, par comparaison, quelques-uns des résultats les plus différents qui ont été empruntés à Landolt-Börnstein (20), où on pourra trouver une liste des autres publications.

Produit	Auteur	Temp. (deg. C.)	Vol. moléculaire en l	α	K_A
<i>p</i> -toluidine ClH.....	Propre	18	1668	0,168	$2,03 \times 10^{-5}$
	Observation				
	Veley	15	20.000-40.000	0,281	$1,1 \times 10^{-5}$
	Farmer, Warth	25	32	0,018	$1,05 \times 10^{-5}$
	Denison, Steele	18	17,6-161		$3,91 \times 10^{-5}$
	Propre	20	1676	0,164	$1,92 \times 10^{-5}$
Aniline ClH.....	Observation				
	Propre	20	168	0,049	$1,51 \times 10^{-5}$
	Observation				
	Bredig	25	32-1024		$2,44 \times 10^{-5}$
	Denison, Steele	18	17,6-175		$1,82 \times 10^{-5}$
	Farmer, Warth	25	32	0,025	$2,25 \times 10^{-5}$

Il découle de nos propres observations, que l'aniline et la *p*-toluidine diffèrent peu au point de vue de leur basicité. Nous ne pouvons pas encore donner de chiffres relatifs aux chlorhydrates de benzidine, parce que la situation est plus compliquée par suite de 2 degrés de dissociation et que, entre autres, nous n'avons encore pu fixer le spectre du monochlorhydrate, qui est nécessaire dans cette série.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) Ce Journal (5), 1936, 3, 643.
- (2) Voyez la correction, *ibid.* (5), 1936, 3, 1916.
- (3) J. P. v. LOON, *Rec. Trav. Chim.*, 1904, 23, 64.
- (4) V. MEAZ, H. STRASSER, *J. pr.* (2), 1899, 60, 186.
- (5) R. FITTIG, *Ann.*, 1862, 121, 364; 1864, 132, 201.
- (6) JEFREMOW, *J. Russ. ph. ch. ges.*, 1923, 50, 406.
- (7) E. W. WASHEUHN, J. W. READ, *Am. Soc.*, 1919, 41, 729.
- (8) A. JAQUEROD, E. WASSMER, *Ber.*, 1904, 37, 2532.
- (9) H. BLOCK, *Ph. Ch.*, 1912, 78, 397.
- (10) L. MASSART, *Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1936, 45, 76.
- (11) BRUNNI, AMADORI, *G.*, 40, II, 4.
- (12) BRIDOMAN, *Phys. Rev.* (2), 1915, 6, 19.
- (13) G. A. HULETT, *Ph. Ch.*, 1899, 28, 650.
- (14) F. ULLMANN, *Ber.*, 1898, 31, 1699.
- (15) C. A. BISCHOF, P. WALDEN, *A.*, 1894, 279, 134.
- (16) F. KRAFFT, *Ber.*, 1899, 32, 1601.
- (17) L. DEDE, A. ROSENBERG, *Ber.*, 1934, 87, 147.
- (18) RAMANT-LUCAS, WOHL, *C. R.*, 1933, 196, 1804.
- (19) K. L. WOLFF, W. HEROLD, *Z. phys. Ch. Ber.*, 1931, 13, 223.
- (20) LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Physikalische-chemische Tabellen, Hauptwerk II*, 1923, p. 1178.

(Delft, Laboratoire de Chimie industrielle
de l'Ecole polytechnique supérieure.

N° 93. — Iodurea organocalciques; par Charles GLACET.

(12.2.1938.)

Les organocalciques paraissant moins actifs que les dérivés de Grignard, j'avais espéré obtenir des cétones par réaction sur les fonctions éthers-sel et chlorure d'acide, mais l'expérience a montré que les calciques réagissent facilement sur la liaison $C=O$.

Le mode opératoire employé par E. Beckmann (1) et H. Gilman (2) a été modifié et donne des calciques très peu solubles dans l'éther.

Ces calciques réagissent facilement sur les aldéhydes et cétones en donnant une pâte jaune qui conduit à un alcool secondaire ou tertiaire avec un rendement voisin de 45 0/0; ce rendement n'est que de 20 0/0 environ avec les éthers-sels.

Lorsqu'on fait réagir un organocalcique sur un nitrile on obtient une masse blanche, granuleuse qui, après traitement acide, donne une cétone avec un rendement d'environ 30 0/0.

- (1) E. BECKMANN, *Ber.* 1905, 38, I, 904.
- (2) H. GILMAN et SCHULZE, *Chem. Z.*, 1926, 2, II, 701.

Par action des iodures primaires et secondaires sur le calcium en présence d'éther, on obtient une poudre blanche, B. Beckmann (1) attribue aux poudres obtenues à partir de IC_2H_5 et IC_6H_5 les formules :



Ces poudres après action de CO_2 et hydrolyse lui donnent les acides propionique et benzoïque.

Pour H. Gilman et Schulze (2), les poudres obtenues à partir des iodures d'éthyle, de butyle, d'octyle et de phényle sont du diéthérate de Cal_2 , le calcique étant en solution dans l'éther.

J'ai trouvé que l'iodure d'éthyle calcium n'était que faiblement soluble dans l'éther, et que la poudre insoluble était un mélange d'environ 50 0/0 de calcique $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OCal}$ et de 50 0/0 de diéthérate de Cal_2 .

Beckmann ainsi que Gilman et Schulze amorçaient la réaction du calcium sur les iodures organiques en ajoutant un peu d'iode à la solution étherée d'iodure, mais cette méthode ne leur a pas donné toute satisfaction car la réaction est très longue, incomplète, et j'ai constaté que le départ de la réaction est capricieux, parfois impossible.

Pour obtenir les différents calciques que je vais décrire, j'ai employé le même mode opératoire que pour les magnésiens, la réaction était amorcée par un peu de magnésium ou de calcique précédemment préparé, pour certains iodures dont l'action sur le calcium est plus lente, j'ai fermé le réfrigérant par un tube plongeant dans le mercure, ce qui permettait d'augmenter un peu la température de l'éther et accélérât la réaction.

J'ai employé du calcium en copeaux de 2/10 à 5/10 de mm. après avoir constaté que la limaille, enrobée par le calcique, réagissait mal.

Il est nécessaire de n'employer que peu d'éther et il faut que l'iodure soit propre ; en employant de l'iodure de phényle souillé de nitrobenzine, j'ai observé la formation d'un précipité brun noir, qui, se fixant sur le calcium, empêchait toute attaque ultérieure.

Tous les iodures primaires que j'ai essayés donnent une réaction facile, les iodures secondaires réagissent plus difficilement, les iodures tertiaires ainsi que les dérivés chlorés et bromés sont pratiquement sans action sur le calcium.

Les organocalciques réagissent normalement sur les aldéhydes, cétones, éthers sels et nitriles, par contre, je n'ai pu obtenir de réaction avec les chlorures d'acides.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Analyse de la poudre blanche obtenue par action de l'iodure d'éthyle sur le calcium en milieu étheré.

Par action de l'aldéhyde benzoïque sur l'insoluble lavé à l'éther on observe une réaction et après hydrolyse on extrait du phényl-i-

propanol-1, Eb_{16} : 96-97° ; donc la poudre contenait du calcique. En répétant la même opération sur le filtrat on obtient un résultat négatif.

Les expériences suivantes confirment ce résultat : 1,2 de calcium sont attaqués par 8 g. d'iodure d'éthyle dissous dans 30 cm³ d'éther : on filtre et lave le précipité à l'éther. Le filtrat étant évaporé dans le vide sec, on observe un léger résidu blanc qui, par action de l'eau, dégage 6 cm³ d'éthane ce qui correspond à une intime quantité de calcique.

Action de l'eau sur l'insoluble blanc. — 0,810 sont décomposés par 10 cm³ d'eau il se dégage 33,8 cm³ de gaz au lieu de 67,8 cm³, soit environ 50 0/0 de calcique.

Dosage du calcium. — On obtient 0,8178 g. de sulfate de calcium à partir de 2,0294 g. de poudre blanche, d'où : Ca 0/0, 11,8,

Dosage de l'iode. — 1,2 de substance donnent 1,195 g. d'iodure d'argent, par conséquent : I 0/0, 53,7.

Si nous consultons le tableau suivant relatif aux corps dont la formation est théoriquement possible, nous devons admettre que le précipité est formé d'environ 50 0/0 de diéthérate d'iodure de calcium, et 50 0/0 de $(C_2H_5)_3O\text{CaI}$, ce qui est également en accord avec la quantité d'éthane dégagé.

	$(C_2H_5)_2O\text{CaI}$	$[(C_2H_5)_2O]_2\text{CaI}_2$	$(C_2H_5)_2O\text{CaI}_2$	$C_2H_5\text{CaI}$	CaI_2
Ca.....	14,81	9,05	10,8	20,4	13,7
I.....	47	57,5	60,8	61,5	86,3

En admettant les conclusions ci-dessus on calcule :

Ca 11,93	I 52,2	Trouvé	Ca 11,8	I 53,7
----------	--------	--------	---------	--------

Deuxième analyse : 0,8417 de poudre donnent 32,6 cm³ d'éthane soit 46,7 0/0 de calcique.

Trouvé	Ca 11,7	I 54,2	Calculé	Ca 11,75	I 54
--------	---------	--------	---------	----------	------

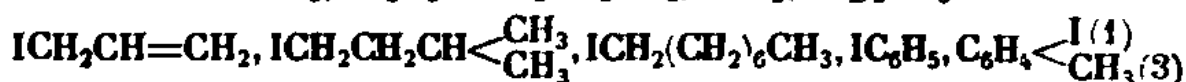
Remarque. — Dans quatre analyses effectuées le Ca 0/0 trouvé était toujours voisin de Ca 0/0 calculé alors que I 0/0 trouvé était toujours supérieur à I 0/0 calculé. L'insoluble a été obtenu en employant un excès d'iodure, et en triturant la masse avec un agitateur lorsque la réaction était à peu près terminée, de façon à faire disparaître tout le calcium. Cette poudre, lavée plusieurs fois à l'éther, était séchée dans le vide en présence d'acide sulfurique.

Pour obtenir des résultats exacts, on rejette la couche supérieure, on pèse rapidement les deux échantillons utilisés pour le dosage du calcium et de l'iode, puis le troisième qui est attaqué immédiatement par l'eau.

La poudre étant altérable, si l'on prélève les divers échantillons à quelques heures d'intervalle on ne peut plus interpréter les résultats des analyses.

Préparation d'organocalciques, action sur divers groupements fonctionnels.

Réagissent facilement avec le calcium :



Réagissent difficilement : $\text{CH}_3\text{CHI} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{CHI} \cdot \text{CH}_3$

Ne réagissent pas : $\text{CH}_3\text{CH}_2 \cdot \text{Cl}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$

Action de quelques organocalciques sur les fonctions aldéhyde et cétone.

Pour éviter la présence de calcium non attaqué on a employé un excès d'iodure, les rendements sont donc calculés par rapport au calcium.

Action de l'iodure d'éthylcalcium sur l'aldéhyde benzolique. — IC_2H_5 : 60 g., Ca : 13 g.

On observe la formation d'un insoluble blanc qui se ramasse au fond du ballon. La réaction est terminée au bout de cinq heures. On ajoute 30 g. de benzaldéhyde dissous dans l'éther ; la réaction est assez vive, il se forme une masse visqueuse. On traite le produit par l'eau et l'acide acétique étendu.

On obtient 18 g. de phényl-1, propanol-1, Eb. : 210-215°, R¹ 41 0/0. Redistillé : Eb.₁₁ : 94, D₄¹⁷ = 1,009 ; n_D¹⁷ = 1,5267 ; R. M. trouvée : 41,42, calculée 41,68. Ce corps chauffé avec du bisulfate de potasse donne du propényl-benzène identifié par ses constantes physiques : Eb.₁₁ : 64°, 65, n_D¹⁹ = 1,544 et par son produit d'addition avec le brome : F. 66°.

C'est donc bien l'alcool $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHOH-C}_2\text{H}_5$ que nous avons obtenu.

Action de l'iodure de méthylcalcium sur l'aldéhyde benzolique. — ICH_3 : 30 g., Ca = 8 g. La réaction facile est terminée après cinq heures. On ajoute 20 g. de benzaldéhyde en solution étherée, la réaction est énergique, il se forme une pâte jaune qui traitée comme ci-dessus nous donne 7 g. de phényl-1, éthanol-1 :

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$; Eb.₁₅ : 96-98° ; D₄¹⁶ = 1,024. Rendement 28,4 0/0,

Action de l'iodure de propylcalcium sur l'aldéhyde benzolique. — On part de 125 g. d'iodure et de 5,2 g. de calcium qui donnent un insoluble blanc, la réaction est arrêtée au bout de 7 heures et le produit d'addition avec la benzaldéhyde traité comme d'habitude donne 8 g. de phényl-1, butanol-1 :

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$; Eb.₁₀₀ : 165-167°. Rendement 39 0/0 : et un peu de phénylbutylène, Eb.₁₀₀ : 123-127°.

La fraction Eb.₁₀₀ : 165-167° chauffée avec SO_4KH donne du phénylbutylène, Eb.₇₅₉ : 184-186°.

Action de l'iodure d'isoamyl calcium sur l'aldéhyde benzolique. — Réaction effectuée à partir de 60 g. d'iodure d'isoamyle et de 12 g. de calcium.

On obtient 24 g. de phényl-isoamyl-carbinol :

$C_6H_5CHOH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Rdt 46 0/0. E_{11} 135. Redistillé E_{14} 137. $D_4^{16.5}$ 0,9603.

Action de l'iodure de phényl-calcium sur l'aldéhyde benzoïque. — Comme l'a constaté Beckmann on obtient du benzhydrol.

Action de l'iodure de butyl-calcium sur la méthyl-éthyl-cétone. — On a employé 18 g. d'iodure et 4 g. de calcium. Une fois amorcée la réaction se poursuit d'elle-même. Au bout d'une heure on termine en chauffant. L'addition de 7 g. de butanone produit une réaction vive avec une formation d'une pâte insoluble dans l'éther. On termine comme d'habitude et on obtient finalement 6 g. d'un liquide incolore à forte odeur d'eucalyptol qui est le méthyl-éthyl-butyl-carbinol $C_2H_5.C(OH).CH_2CH_2CH_2CH_3$; $E_{b_{759}}$: 162-163°, $D_4^{20} = 0,8273$.



Rendement environ 40 0/0.

Action de l'iodure de phényl-calcium sur la benzophénone. — On part de 55 g. d'iodure, 9,5 g. de calcium et 0,1 de magnésium. On observe la formation de l'insoluble habituel tandis que la solution se colore en rouge brique. Au bout de 8 heures on introduit une solution étherée de 40 g. de benzophénone. On décompose la pâte obtenue sur le mélange glace $ClNH_4$, et finalement on distille jusque $E_{b_{15}}$: 170°.

On cristallise la boue restante dans l'essence minérale et la benzine, ce qui donne 8,7 g. de triphényl-carbinol $(C_6H_5)_3COH$ F. 161°. Le résidu abandonné sur plaque poreuse donne encore 8 g. de ces cristaux; le rendement diminué par une purification difficile est donc de 16 0/0.

Pour identifier ce corps, j'en ai fait l'éther chlorhydrique qui fondait à 107-109°.

Action des organocalciques sur les nitriles.

Après action de l'iodure d'éthyl calcium sur le cyanure de benzile, je n'ai pu isoler la cétone attendue, bien que lors de l'addition de $C_6H_5CH_2CN$ il se soit produit une réaction vive.

Action de l'iodure d'éthyl-calcium sur le benzonitrile — On ajoute 26 g. de cyanure de phényle au calcique obtenu à partir de 45 g. d'iodure d'éthyle et 10 g. de calcium. Le bain-marie étant porté à 35° on observe une légère réaction, le calcique se prend en une masse granuleuse. On maintient l'ébullition pendant 10 heures et finalement on détruit le composé obtenu par l'acide chlorhydrique on chauffe encore quelque temps puis on extrait la cétone à l'éther.

On obtient finalement 10 g. de propiophénone $C_6H_5COC_2H_5$ $E_{b.}$: 94-95°, F. 18-19°. Rendement 30 0/0.

La propiophénone oxime obtenue à partir de ce corps fondait à 54°.

Action de l'iodure d'éthyl-calcium sur l'acétonitrile. — Iodure d'éthyle 50 g., calcium 10 g. Le calcique est additionné de 12 g.

d'acétonitrile, la réaction est assez vive, on obtient encore une masse blanche, granuleuse; l'opération a duré 4 heures. On obtient 6 g. de méthyl-éthyl-cétone: Eb_{762} : $78^{\circ},5-81^{\circ}$, dont on a préparé l'oxime Eb_{757} : $150-152^{\circ}$ ($150-152^{\circ}$).

Le rendement est diminué par la solubilité de la méthyl-éthyl-cétone dans l'eau.

Action d'organocalciques sur les éthers-sels.

Action de C_3H_5CaI sur $C_6H_5COOC_2H_5$. — A l'iodure de phényl-calcium préparé à partir de 20 g. de calcium on ajoute rapidement un excès de benzoate d'éthyle. La réaction est très vive et il se forme une pâte grise que l'on hydrolyse par le mélange glace, chlorure d'ammonium.

On a par distillation sous 12 mm. des cristaux que l'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'éther de pétrole. On obtient 12 gr. de triphényl-carbinol F. $160^{\circ},5$ qui mélangé au triphényl-carbinol précédemment obtenu fond à $160-161^{\circ}$, 3 g. de triphényl-méthane F. 92° .

2 g. du mélange de ces deux corps. Rendement 26 0/0.

Malgré l'emploi d'un excès d'iodure, il restait encore un peu de calcium inaltéré qui, en présence d'eau, a réduit une partie du triphényl-carbinol.

Action de C_2H_5CaI sur le formiate d'éthyle. — On fait réagir 35 g. de formiate d'éthyle (excès) sur le calcique obtenu à partir de 20 g. de calcium. Ici encore on voit se former une pâte grise, la réaction est assez brutale.

On obtient finalement 7,5 g. de pentanol-3 $(C_2H_5)_2CHOH$, Eb_{764} $116-119^{\circ}$. Rendement 19 0/0.

Par déshydratation au moyen du bisulfate de potasse, on obtient du pentène-2, Eb_{760} : $38-40^{\circ}$.

Malgré l'emploi d'un gros excès d'éther-sel, je n'ai pas observé la formation d'aldéhyde.

Action de C_2H_5CaI sur l'acétate d'éthyle. — A la même quantité de calcique que ci-dessus on ajoute à froid une demi molécule d'éther-sel, en portant l'éther à l'ébullition on obtient encore une masse pâteuse, qui, après le traitement habituel, nous donne 9 g. de diéthyl-méthyl-carbinol $CH_3COH(C_2H_5)_2$, Eb_{762} : $122-121^{\circ}$. Rendement environ 20 0/0.

Cette fraction chauffée avec SO_4KH nous donne 4 g. de méthyl-3-pentène-3.

N° 94. — De quelques propriétés physico-chimiques des métaux alcalins; par MM. M. LEMARCHANDS et L. ROUGEOT.

(15.2.1938.)

Des formules du même type $x = a + \frac{b}{\log_{10} Z}$ donnent les points de fusion, les températures d'ébullition sous la pression normale et sous 1 mm. de mercure, les variations d'entropie à la vaporisation, les chaleurs moléculaires de sublimation; a et b sont des constantes pour une propriété donnée et Z le nombre atomique. Le lithium fait toujours exception, le sodium parfois. Les chaleurs de formation des oxydes sont reliées aux énergies d'ionisation et aux températures d'ébullition sous la pression normale, de façon quasi linéaire.

Selon les idées de Bohr, les atomes des éléments classés dans le tableau périodique de Mendéléef ne diffèrent entre eux que par la charge nucléaire d'une part, laquelle s'accroît d'une unité quand on passe d'un élément au suivant sur la même ligne, et d'autre part par le nombre et la position géométrique des électrons disposés autour du noyau.

La découverte récente du neutron fait que l'on considère aujourd'hui un noyau atomique dont le nombre atomique est Z et la masse atomique A comme formé de Z protons et $A-Z$ neutrons. Les atomes sont constitués de matériaux identiques, de sorte que le nombre entier Z et le nombre A fixent l'individualité de l'atome pour une disposition donnée des électrons.

Les métaux alcalins se situent dans le tableau périodique aux places qui suivent immédiatement celles des gaz rares; l'édification de la couche K vient de s'achever avec l'hélium et la couche La' ébauche avec le lithium; il en est de même pour les couches M, N avec Na et K, etc...

Les couches électroniques complètes ne présentent aucun moment magnétique ni électrique. L'apparition de l'électron de valence communique à l'atome alcalin non seulement sa valence chimique mais son moment magnétique, de sorte que les propriétés physico-chimiques des alcalins sont et doivent être en relation simple; l'atome alcalin pourvu de cet unique électron de valence, étant le plus simple de tous les atomes métalliques. Ces considérations font que, d'une part, la recherche des relations entre les propriétés physico-chimiques des éléments présentent dans ce cas le minimum de difficultés, que ces relations peuvent n'être valables qu'à l'intérieur du groupe, enfin que le nombre atomique doit assurer la liaison entre les éléments. Les théories quantiques utilisent constamment le nombre Z à une puissance variable et le quotient $\frac{Z}{A}$. Cette étude montre que Z peut intervenir par son logarithme.

Points de fusion. — La théorie de l'état solide est encore peu avancée, les difficultés sont considérables et si la théorie de Debye

est un premier pas il reste encore beaucoup à faire dans cette voie. Il s'ensuit que nos relations n'ont pas à proprement parler de base théorique ; elles partent de certaines remarques ou considérations et s'appuient sur des résultats expérimentaux entachés inévitablement d'erreurs dont l'ordre de grandeur est à peu près connu par la comparaison des nombres fournis par de nombreux auteurs. Le degré d'approximation des formules données reste dans la limite des erreurs expérimentales.

Nous nous sommes occupés d'abord des points de fusion pour les raisons que nous allons exposer. Les atomes alcalins sont en général monoatomiques sous les différents états, l'affinité homopolaire de l'atome est donc nulle ou négligeable. A l'état solide les métaux sont cristallisés en cubes centrés ou dans le système orthohexagonal, les atomes sont en vibration harmonique, les nœuds du réseau étant les positions d'équilibre. L'élévation de température de la masse solide augmente l'état d'agitation des atomes. La fusion se produit quand ceux-ci ne peuvent plus se maintenir aux nœuds du réseau par suite de chocs incessants, l'amplitude ayant acquis une valeur voisine de la distance des atomes. A partir de cette hypothèse, Lindemann a pu relier la température de fusion à la fréquence maximum V_m de vibration de l'atome solide.

$$\nu_m = K \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{T_f}{A \nu^{2/3}}}$$

où K est une constante spécifique, A la masse atomique, ν le volume atomique. La concordance des nombres ainsi calculés est bonne avec ceux obtenus par Debye qui analyse l'énergie en trains d'ondes et introduit l'hypothèse d'une fréquence limite. La température de fusion d'un corps simple et en particulier d'un alcalin en rapport avec la fréquence de vibration de l'atome solide doit être une bonne grandeur correspondante. Dans la formule unique fournissant les points de fusion, nous pensons trouver le nombre atomique Z , les coefficients thermiques doivent s'introduire par une propriété commune liée à la monoatomicité, donc par $\frac{C}{c} = \frac{5}{3} = 1,667$.

On sait que la mesure de la vitesse du son faite dans les vapeurs alcalines établit la monoatomicité. L'étude des spectres montre que la proportion des molécules diatomiques est certainement inférieure à 2 0/0 pour K, Rb et Cs, certains auteurs ont pu penser qu'elle était beaucoup plus élevée dans le cas du sodium. Cela expliquerait dans une certaine mesure la moins bonne concordance des résultats dans le cas du sodium. Les températures de fusion des alcalins s'échelonnent de 20° à 100° (si on excepte le lithium, elles peuvent être bien connues). En fait, depuis les mesures de Guntz et Browniewski (1), de Hackspill (2), de Rengade (3) on opère sur des métaux purs et on observe entre les auteurs les écarts maxima de 3°. L'accord se fait aujourd'hui à $\pm 1^{\circ}5$ sur les nombres suivants :

Éléments	Li	Na	K	Rb	Cs
t en 0° K	459	370	336	311	300

Le césium se rapproche davantage du rubidium que le rubidium ne se rapproche du potassium. Or les nombres atomiques diffèrent du même nombre 18. Nous considérons donc non le nombre atomique lui-même mais son logarithme.

Les points de fusion sont correctement représentés par l'équation :

$$T_f = 100 \left(2,05 + \frac{C}{\log_{10} Z} \right)$$

Le tableau de nombres est le suivant :

Éléments....	87	Cs	Rb	K	Na
Calculé.....	291	300	311	336	363
Mesuré.....		300	311	336	370
Ecart 0/0....		0	0	0,3 0/0	1,8 0/0

Dans un graphique $T_f, \frac{1}{\log_{10} Z}$ les points de fusion sont alignés. Le lithium ne figure pas, il se classe à part, ce qui ne saurait surprendre.

Points d'ébullition. — Les points d'ébullition sont connus de façon moins précise. Les difficultés expérimentales sont accrues, les températures sont en effet de l'ordre de 1000° K et des écarts peuvent provenir des pyromètres; un couple moyen donne T à 0/0 seulement soit à 10° près pour 1000°, d'autre part les risques d'altération du métal sont augmentées, les corrections de pression plus ou moins commodes. C'est à $\pm 5^\circ$ seulement que l'accord se fait entre divers auteurs. Ainsi Heycock et Lamplough (6) indiquent 762°,2 C pour le potassium et O. Ruff et Johanssen (5) 757°,5 C pour le même métal. Les nombres indiqués dans le tableau qui suit sont des moyennes. Nous avons fait les quotients $\frac{T_E}{T_f}$:

Éléments.....	Na	K	Rb	Cs
T_E en 0° K	1152	1033	970	942
$\frac{T_E}{T_f}$	3,11	3,10	3,11	3,25

Remarquons que pour Li on a 3,14. Le rapport $\frac{T_E}{T_f}$ est sensiblement constant. A l'intérieur du groupe on a $\frac{T_E}{T_f} = 3,11$, ce fait a déjà été signalé (7). Nous remarquerons que le nombre 3,1 est celui indiqué par J. J. Thomson (8) comme égal au rapport des compressibilités des atomes alcalins à l'état solide et à l'état gazeux.

En dehors de toute hypothèse le rapport 3,11 est le rapport de nombres d'expérience. De sorte que les températures d'ébullition normale s'alignent dans un graphique $T_E, \frac{1}{\log_{10} Z}$ et sont donnés par l'équation

$$T_E = 3,11 \left(2,05 + \frac{C}{\log_{10} Z} \right)$$

Si l'on considère les températures d'ébullition sous une pression de 1 mm. de mercure alors que la pesanteur intervient moins, on a en les désignant par T'_E .

Eléments	Na	K	Rb	Cs
$\frac{T'_E}{T_f}$	1,90	1,84	1,83	1,84

Les nombres adoptés pour T'_E étant ceux des « Critical Tables ». Les résultats sont remarquablement concordants pour les 3 éléments K, Rb, Cs. A l'occasion d'une variation considérable de pression de 760 à 1 mm. les rapports $\frac{T_E}{T_f}$ se maintiennent égaux.

Ce résultat, en même temps qu'il illustre le parallélisme des courbes de tension de vapeur, établit que les températures de fusion et d'ébullition sont de bonnes températures correspondantes pour les 3 métaux. On aura puisque T_E , T_f et T'_E sont de la même forme

$$T_E = 184 \left(2,05 + \frac{C}{\log_{10} Z} \right)$$

$$\text{L'égalité } \frac{T_E}{T_f} = 3,11 \text{ entraîné } \frac{T_E}{T_f} - 1 = 2,11$$

$$\text{d'où } \frac{T_E - T_f}{T_f} = 2,11 \text{ et } \frac{T_E - T_f}{T_E} = 0,68$$

$T_E - T_f$ = étendue de la phase liquide.

T_f = étendue de la phase solide.

T_E = étendue des 2 phases liquide et solide.

Ainsi pour les métaux alcalins, l'étendue de la phase liquide est proportionnelle à l'étendue de la phase solide et à la somme des étendues des deux phases.

Chaleurs latentes, — Si L_v est chaleur moléculaire de vaporisation d'un fluide à la température T , le rapport $\frac{L_v}{T}$ mesure la variation d'entropie du fluide à la température T . D'après Trouton (9) ce rapport a la même valeur au point d'ébullition pour tous les fluides purs non polymérisés. La règle est le plus souvent une approximation insuffisante, ce qui a lieu dans le cas des métaux alcalins. On a avec L_v en kilojoules.

Eléments	K	Na	Rb	Cs
	105	84	74	73
	0,091	0,083	0,976	0,077

Le rapport $\frac{L_v}{T_E}$ croît avec T_E , le césium fait exception, peut-être s'agit-il d'une valeur expérimentale, un peu forte pour L_v si nous supposons T_E bien connu.

Dans le graphique $\frac{L_v}{T_E}, \frac{1}{\log_{10} Z}$ les points représentatifs concernant les trois métaux Na, K, Rb sont bien alignés sur une droite d'équation :

$$\frac{L_v}{T_E} = 0,0475 + \frac{0,045}{\log_{10} Z}$$

Le point indicatif est légèrement au-dessus pour Cs. La règle de Walden (10) $\frac{F}{T_f} = 13$ devrait déterminer une variation linéaire de F et T_f , il n'en est pas ainsi avec les résultats expérimentaux que nous avons pu connaître. Cette règle, comme celle de Trouton, est en général peu vérifiée.

La règle de de Forcrand (11) $\frac{L + F}{T_E} = 32$ suggère l'alignement de la somme des chaleurs moléculaires d'évaporation et de fusion dans un graphique où $\log_{10} Z$ est en abscisses et $L + F$ en ordonnées.

Empruntons les valeurs de la chaleur latente de sublimation que nous noterons L_s à l'ouvrage de Victor Henri (12). L_s est exprimé en kilocalories; pour rendre plus suggestif la marche quasi parallèle de T_f et L_s nous multiplierons L_s par le nombre 15.

Éléments	Na	K	Rb	Cs
15 L_s	391	335	315	300
T_f	370	336	311	300

Pour Na l'écart est voisin de 15 0/0, mais il n'est que de 1 0/0 entre 15 L_s et T_f pour K, Rb et Cs.

On a donc :

$$L_s = 6,666 \left(2,05 + \frac{C}{\log_{10} Z} \right)$$

Il est bien curieux de remarquer que 6,66 est précisément égal à $4 \frac{C}{c} = 6,668$ de sorte que les valeurs expérimentales actuelles des chaleurs de sublimation sont bien reliées par la formule

$$L_s = \left(2,05 + \frac{C}{\log_{10} Z} \right) 4 \frac{C}{c} = 8,20 + 4 \frac{\left(\frac{C}{c} \right)}{\log_{10} Z}$$

Ainsi nous avons établi la possibilité de grouper les propriétés physico-chimiques des alcalins grâce au logarithme du nombre atomique Z et du quotient $\frac{C}{c}$ exprimant la monoatomicité. Des équations de même forme générale

$$x = a + \frac{b \frac{C}{c}}{\log_{10} Z}$$

expriment pour les 3 métaux K, Rb, Cs, parfois pour Na, souvent à mieux de 1 0/0 près :

- a) Les températures de fusion ;
- b) Les températures d'ébullition normale et sous 1 mm. de mercure ;
- c) Les variations d'entropie au point d'ébullition ;
- d) Les chaleurs moléculaires de sublimation.

Energies d'ionisation. — Voyons ce que donne la considération d'une autre grandeur physique importante : l'énergie d'ionisation. Léon Bloch (13) définit le potentiel d'ionisation comme la différence de potentiel que doit surmonter un électron, primitivement au repos pour acquérir l'énergie suffisante à l'ionisation par choc des atomes d'un gaz. Il mesure la stabilité de l'atome à l'état normal. L'accord est bon entre les valeurs calculées par les théories quantiques à partir des longueurs d'onde limites des séries spectrales. Dans le cas du sodium la limite (λ en cm^{-1}) 41445 (14) correspond à l'expulsion de l'électron de valence ce qui donne à l'énergie atomique d'ionisation la valeur $W_0 = 118130$ cal. gr. Elle est produite par des électrons de 5,1 volts, nombre qui s'accorde avec le nombre expérimental.

Pour l'ensemble des métaux alcalins on peut établir le tableau suivant :

Éléments	Li	Na	K	Rb	Cs
λ en cm^{-1} .		41445	35006	33865	31407
T_f	450	370	336	311	300
$\frac{\lambda}{T_f}$	—	112	104	108	104
T_E	1009	1155	1031	960	942
E_i	5,37	5,1	4,3	4,1	3,0
$\frac{T_f}{E_i}$	—	72	78	76	78
$\frac{T_E}{E_i}$	—	226	240	236	241

Nous nous sommes placés dans les conditions les plus défavorables pour nos calculs en comparant directement aux longueurs d'onde exprimées par des nombres grands et en faisant $\frac{\lambda}{T_f}$ au lieu de $\frac{T_f}{\lambda}$ de même nous avons fait $\frac{T_E}{E_i}$. La proportionnalité du potentiel d'ionisation et des longueurs d'onde pouvait nous dispenser de quelques opérations. Les nombres λ sont empruntés à Sommerfeld. A 2 0/0 près les rapports $\frac{T_f}{E_i}$ et $\frac{T_E}{E_i}$ par suite sont constants pour les 3 métaux K, Rb, Cs, l'écart est de 8 0/0 avec Na. Per-

rakis (15) a établi la relation $V = Ke^{-T}$ pour les gaz rares et l'hydrogène, etc., relation qui se vérifie à 10 0/0 près.

Ainsi les corps K, Rb, Cs apparaissent comme des homéomères (16), Na accuse une proche parenté.

Chaleur de formation des oxydes. — Nous devons penser à une relation entre les énergies d'ionisation et les chaleurs de formation des oxydes. En effet, les atomes alcalins ont un grand diamètre d'action, celui de l'oxygène est au contraire petit. Si nous engageons le métal dans une combinaison avec l'oxygène deux atomes métalliques ont apporté deux électrons qui complètent l'octet. Ces électrons sont retenus énergiquement et s'il n'y a pas à proprement parler ionisation pour le métal les électrons n'étant pas à l'infini, les énergies mises en jeu peuvent être une même fraction de l'énergie d'ionisation. La variation d'énergie libre est liée au travail maximum W , à la pression atmosphérique P , à la variation de volume au cours de la réaction par $-\Delta F = W - P\Delta V$.

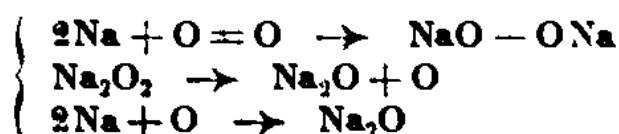
Si ΔQ est la chaleur de réaction à pression constante, ΔS la variation d'entropie, T la température absolue

$$\Delta F = \Delta Q - T\Delta S$$

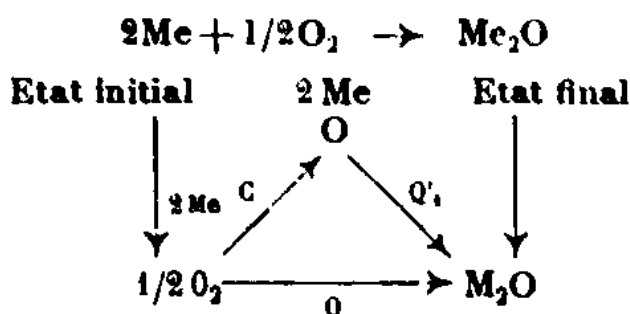
ΔS pouvant être calculé par le principe de Nerust. Les corps étant supposés homéomères on peut comparer les chaleurs de formation ΔQ au même titre que les énergies libres.

Les chaleurs de formation ΔQ des oxydes semblent mieux connues. Les nombres que nous utiliserons interviendront dans le calcul de rapports, en les empruntant à un même auteur nous avons des chances d'avoir des nombres comparables.

Nous adopterons ceux de Rengade, repris par Bourion (17). D'ailleurs dans le cas de Na on a 100 260 (Beketoff), 100 400 (de Forcrand), 100 700 (Rengade). Etudions le mécanisme d'oxydation, Wieland (18) a montré que pour les alcalins et alcalino-terreux l'union du métal et de l'oxygène se faisait par un processus spécial d'autoxydation directe.



Au point de vue thermique.



Q = chaleur de formation à partir des corps réels ;

C = chaleur de dissociation de $1/2$ molécule d'oxygène ;

Q'_1 = chaleur de réaction d'un atome d'O avec 2 atomes de Me
d'où $Q = Q'_1 - c$.

Lors d'une comparaison, le fait d'utiliser Q que nous connaissons au lieu de Q'_1 que nous supposons être une fraction égale de E_i , pour les métaux étudiés, déterminera une erreur mais d'autant plus faible que les corps sont plus voisins. Nous comparerons Q et E_i , on a ainsi avec ΔQ en kilocalories, nous faisons $2 E_i$ qui correspond à 2 Me.

Eléments	Na	K	Rb	Cs
E_i	5,1	4,3	4,1	3,0
$2E_i$	10,2	8,6	8,2	7,8
ΔQ	100,7	86,8	83,5	82,7
$\frac{\Delta Q}{2E_i}$	9,98	10,1	10,1	10,6

Les nombres trouvés sont vraiment très voisins sauf pour Cs, or ce métal est si cher qu'on ne dispose que rarement de masses appréciables pour des mesures calorimétriques correctes. Le nom-82,7 doit être encore un peu fort.

Pour nous rendre compte de l'intérêt de notre façon de voir, faisons $\frac{Q}{E_i}$ pour les alcalino-terreux, les 2 électrons de valence étant engagés dans la combinaison utilisons $E_1 + E_2$. Nous avons.

Eléments	Ca	Sr	Ba
ΔQ	152,1	141,2	123,4
$E_1 + E_2$..	17,9	16,7	15,1
$\frac{Q}{E_1 + E_2}$..	8,6	8,6	8,7

A 1,5 0/0 près les rapports sont égaux, nous sommes donc en présence de 6 rapports égaux trois à trois à mieux de 2 0/0 près. Nous pouvons conclure à la proportionnalité de la chaleur de formation des oxydes formés par autoxydation directe et de l'énergie d'ionisation du métal le rapport ayant la même valeur à l'intérieur d'un même groupe.

La chaleur de formation des oxydes peut se représenter dans le graphique $\Delta Q, \frac{1}{\log_{10} Z}$, les valeurs expérimentales actuelles fournissent des points qui se placent sur une même parabole d'équation

$$\Delta Q = 82,54 + \left(\frac{1}{\log_{10} Z} - 0,53 \right)^2 85$$

On a :

Q mesuré	100,7	86,8	83,5	82,7
Q calculé	98,5	87,3	83,4	82,7

Des relations précédentes résulte la nécessité d'une comparaison directe des nombres expérimentaux correspondant à E_i , et à T_i et à T_E , d'où le tableau

Éléments	Na	K	Rb	Cs	Ca	Sr	Ba
T_f	1155	1031	960	942	1477	1427	1470
$\frac{T_f}{E_i}$	236	243	236	241	262	232	270

Les quotients sont à peu près égaux : l'accord excellent pour K, Rb, Cs. Ca est assez bon avec Sr, médiocre avec Na, mauvais avec Ba. L'exception porte bien heureusement sur Ba qui doit être bien difficile à purifier si l'on en juge par les résultats décevants indiqués pour le point de fusion : 850°C (Guntz, 1908), $710 \pm$ (Rieck, 1931), 658 ± 1 (Tables internationales, tome 10). Pour le strontium les écarts ne sont que de 100°T_f : 1100°K (tome 9, p. 164, Tables internationales), 1030°C (tome 10, p. 134). Ces écarts considérables expliquent pourquoi nous n'avons pas cherché à étendre nos résultats aux métaux voisins. Nous pouvons concevoir la constance de $\frac{E_i}{T_f}$ en admettant les faits suivants. Dans une vapeur métallique la température n'étant pas élevée et la pression faible, il y a formation de molécules activées. Dans le cas des alcalins, à la température d'ébullition et sous la pression atmosphérique, il pourrait se produire une évolution du phénomène allant jusqu'à l'ionisation, cette ionisation déterminée par des électrons lents serait extrêmement faible, par suite de la très grande rareté des chocs efficaces. Les conditions d'équilibre statistique ramènent au problème des 3 corps. En première approximation on a la réaction de dissociation



avec une énergie de dissociation $-E_i$. A des températures correspondantes par analogie avec les réactions chimiques $\frac{E_i}{T_f} = c^{\text{te}}$ pour des métaux analogues. L'atome ionisé donnerait le spectre d'étincelle que King n'a observé cependant que vers 2700° .

En résumé, nous avons rapproché des nombres expérimentaux en choisissant ceux qui nous ont paru les plus certains. Nous avons été amené aux relations

$$\frac{T_f}{E_i} = 77 \text{ } E_i \text{ étant exprimé en volts } \frac{T_f}{E_i} = 240 \frac{Q}{2E_i} = 10,2 \text{ etc...}$$

Cette étude confirme, ce qui a été déjà montré par une série de faits, à savoir l'analogie très étroite des métaux alcalins. Nous avons établi la possibilité d'exprimer un grand nombre de propriétés physiques par une formule unique de la forme

$$x = a + b \frac{C}{\log_{10} Z}$$

où s'introduit le rapport $\frac{C}{c}$ qui traduit la monoatomicité, le nombre atomique Z qui individualise l'atome intervient par son logarithme.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) GUNTZ et BROWNIOWSKI, *J. Chim. Phys.*, 1909, p. 464.
- (2) HACKSPILL, *Ann. de Chim. et Phys.*, 1913, p. 613.
- (3) RENGADE, *C. R.*, 1913, 156. 1897.
- (4) RIBAUD, *Mes. des temp.*, Collect. Armand Colin, p. 91.
- (5) O. RUFF et JOHANSEN, *Ber.*, 1905, 14, 3601.
- (6) HBYCOOK et LAMPLUGR, *Proc. chem. Soc.*, 1912, 28, n° 395, p. 3.
- (7) N. LONGINRSU, *Chimie comparée*, 1932, p. 28.
- (8) SIR J. J. THOMSON, *L'électron en Chimie*, p. 116.
- (9) TROUTON, *Phil. Mag.*, 1884, 18, 54.
- (10) WALDEN, *Z. Electrochemie*, 1908, 14, 713.
- (11) R. de FORCRAND. *Ann. Chim. Phys.*, 1903, 28, 384.
- (12) V. HENRI, *Matière et Energie*, 1933, p. 263.
- (13) L. BLOCH, *Ionisation et Résonance des gaz*, 1925, p. 7.
- (14) SOMMERFELD, *L'atome et les raies spectrales*, p. 419.
- (15) N. PERHAKIS, *J. Chim. Phys.*, 1927, p. 121.
- (16) URBAIN, *Les disciplines d'une science*, p. 142.
- (17) BOURION, *Thermochimie*, p. 315.
- (18) WIELAND, *Congrès Solway*, 1935, p. 68.

**N° 95. — Résistance électrique des métaux alcaline;
par MM. M. LEMARCHANDS et L. ROUGEOT.**

(15.2.1938.)

Cette étude prend pour base les résultats expérimentaux d'Hacks-
pill. Elle établit la possibilité de calculer la résistance de 3 métaux
K, Rb, Cs, à toute température comprise entre -80° et le point de
fusion de la formule unique :

$$r_t = 2 \sqrt{\frac{C}{c}} Z T_f^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{\theta}{2}\right) \cdot 10^{-6}$$

Z étant le nombre atomique, T_f la température de fusion du métal
et θ la température absolue réduite, $\theta = \frac{T}{T_f}$. La même formule con-
vient pour Na après substitution de $Z+1$ à Z.

Afin d'expliquer la conductibilité électrique des métaux, Drude
fut amené à supposer que les électrons pouvaient se mouvoir libre-
ment à travers les cristaux métalliques. Les théories actuelles
dont les résultats cadrent avec l'expérience admettent l'existence
d'un gaz d'électrons en complète dégénérescence de la tempéra-
ture ordinaire. Si les électrons constituent un gaz parfaitement
dégénéré, ils possèdent toutes les vitesses comprises entre 0 et une
vitesse v' de valeur maximum.

Les ondes de de Broglie ont alors une longueur minima donnée
par la formule connue :

$$\lambda_m = \frac{h}{m v'},$$

h étant la constance de Planck. Ces ondes peuvent donner lieu aux réflexions sélectives de Bragg. M. Brillouin (1) a établi que les métaux monovalents sont seuls à ne pas présenter de réflexions sélectives pour leurs électrons libres, ce qui simplifie le mécanisme de conductibilité et classe ces métaux parmi les bons conducteurs. Les méthodes de mécanique ondulatoire aboutissent en outre au résultat que σ ou $\frac{1}{R}$ doit varier comme $\frac{1}{T^3}$ ou $\frac{1}{T^4}$ à très basse température et à peu près comme $\frac{1}{T}$ aux températures usuelles.

Notre étude est en accord avec ce résultat pour les 4 métaux étudiés. La loi de Viedmann et Franz relie la conductibilité thermique K et la conductibilité électrique σ . Aux températures usuelles, l'expression $\frac{K}{\sigma T}$ est pratiquement constante et de même valeur pour la plupart des métaux, il s'en suit que la connaissance de σ entraîne celle de K et inversement. Nous étudierons σ ou $\rho = \frac{1}{\sigma}$ avec lequel nous sommes plus familiers. Nous nous proposons d'établir avec les meilleures données expérimentales une formule unique exprimant de -80°C au point de fusion la résistance des métaux Na, K, Rb, Cs. La résistance des métaux alcalins a fait l'objet d'une série de mesures. La première détermination est due à Becquerel (2), elle portait sur du sodium impur. Plus tard, Lamy (3) établit que les métaux sodium et potassium se classent parmi les bons conducteurs. Matthiessen (4) mesure les résistances spécifiques de Na K et Li par une méthode de pont; il signale la variation de résistance de ces métaux avec la température et un saut brusque à la fusion. Lohr (5) reprend les mesures et les améliore légèrement, Bernini (6) utilise le pont double de Thomson. Eckard et Graefe (7) mesurent la résistance spécifique du césium liquide.

Les résultats obtenus à cette époque sont assez discordants par suite de la présence d'oxydes dissous dans les échantillons étudiés. Il faut arriver à Hackspill (8) puis Guntz et Browniewski (9) qui opèrent sur des métaux très soigneusement purifiés pour que les résultats deviennent corrects. Dans les expériences de Guntz et Browniewski, les alcalins sont introduits sous pression d'argon dans des tubes en U de faible diamètre, 1 m/m environ. Les résultats obtenus sont coordonnés pour les 5 métaux alcalins par 5 formules de la forme :

$$r_i = (2T_f + T) \times C^i$$

qui cadrent bien avec les résultats expérimentaux des auteurs, T_f est la température de fusion du métal, T la température absolue.

Les mesures d'Hackspill (10) qui substitue aux tubes longs et fins des tubes plus courts mais plus larges de 8 à 12 m/m de diamètre sont meilleures. Le même métal enfermé dans plusieurs tubes numérotés 1, 2, 3, 4, etc... est mis en expérience à la même température, les nombres calculés pour r_i ne coïncident pas tout

à fait, l'écart présenté permet de se faire une juste idée de l'approximation des mesures. Le remplissage des tubes est fait dans le vide de Crookes. Les résultats obtenus sont comparés à ceux des précédents auteurs, Hackspill remarque que tous les nombres obtenus, sauf peut-être quelques-uns relatifs au sodium sont inférieurs à ceux trouvés précédemment. L'examen des nombres montre en effet des écarts qui vont de 10 0/0 à 15 0/0 et parfois 25 0/0, si bien que les formules établies par Guntz et Browniewski perdent leur intérêt pratique. Hackspill écrit : la différence est surtout appréciable pour le Rubidium qui a fourni les résultats les plus concordants. Il pense que des cavités pouvaient se former dans les tubes trop fins utilisés avant lui et accroître localement la résistance. Les mesures faites depuis par Northrup (11), puis plus récemment par J. M. Lennan et G. Niven peuvent être considérées comme continuant dans l'ensemble les résultats d'Hackspill. Nous sommes donc en présence de résultats expérimentaux offrant une bonne garantie. Ils sont comparables entre eux à 2 0/0 près environ pour le rubidium; à 4 ou 5 0/0 pour les autres métaux. Des erreurs ont pu s'ajouter à celle provenant de la mesure de r qui étaient dues à l'évaluation de la température et à sa comparaison avec l'échelle thermodynamique, de sorte que les écarts de 3 0/0 sont acceptables pour Rb, et des écarts de 4 à 6 0/0 le sont aussi pour les autres métaux.

Nous devons penser que la notion de température correspondante qui s'est montrée si féconde dans la comparaison d'autres propriétés physiques des métaux doit conserver toute sa valeur. Nous introduirons donc T_f dans le calcul de R comme l'ont fait Guntz et Browniewski, puis la température absolue sous la forme

d'un quotient $\theta = \frac{T}{T_f}$. Nous exprimerons la monoatomicité, propriété commune des métaux étudiés par le quotient $\frac{C}{c}$. Enfin nous caractériserons l'individualité de l'atome par son nombre atomique Z .

Ces considérations nous ont permis, en nous laissant guider par une quasi proportionnalité à T de trouver pour relier les valeurs expérimentales actuelles de r_t , la formule :

$$r_t = 2 \sqrt{\frac{C}{c}} Z T_f^2 \theta \left(1 + \frac{\theta}{2}\right) \cdot 10^{-6}$$

Si on pose pour un métal donné $2 \sqrt{\frac{C}{c}} Z T_f^2 = K$ on a pour la résistance spécifique d'un métal à :

$$\theta = \frac{T}{T_f} \quad r_t = K \theta \left(1 + \frac{\theta}{2}\right).$$

Il s'introduit un terme en θ^2 , mais avec un coefficient deux fois plus petit que celui du terme en θ , d'autre part T_f étant compris entre

27° C pour le cæsium et 97° C pour le sodium, le quotient $\frac{T}{T_r}$ est voisin de l'unité et diffère peu de 1.

Ainsi pour Cs à 0° C $\theta = \frac{278}{300} = 0,9$ et $\theta = 0,81$ l'écart le plus considérable a lieu avec Na à 0° C $\theta = 1,5$ et $\theta = 2,25$.

Nous trouvons bien la variation quasi linéaire prévue par l'application des statistiques quatuorques. Si nous tenons compte du fait que nous avons établi :

$$T_r = 100 \left(2,05 + \frac{\frac{C}{c}}{\log_{10} Z} \right)$$

Nous avons réussi à exprimer r_t en fonction de $\frac{C}{c}$ et de Z qui intervient à la fois directement et par le truchement de son logarithme. Dans le cas particulier du sodium il faut substituer $Z + 4$ à Z pour suivre d'une façon presque parfaite les résultats expérimentaux.

Nous allons examiner les nombres expérimentaux fournis par Hackspill, nous les compléterons parfois par ceux indiqués par Northrup et J. M. Lennan et C. Niven. Nous marquerons alors ces nombres d'une croix. A côté du nombre d'Hackspill nous indiquerons le numéro du tube en expérience :

Potassium.

t° C.....	-103	-82	-75	0	16	18	19	20	20,7	55
r_t mesuré..	1,6	4,0 X	4,0 (3)	6,0 (1)	7,1 (3)	6,7 (1)	6,7 (2)	7,0	7,0 X	8,4 (2)
				6,3 (3)						
				6,1 X						
Calculé....	"	4,0	4,1	6,2	6,7	6,7	6,8	7,0		8,2
Ecart.....		0	2,5 0/0	"		0		0		5 0/0

De - 82° C à + 55° C la formule est en excellent accord avec l'expérience. On peut calculer par cette formule avec sécurité la résistance du potassium dans cet intervalle de température.

Rubidium.

t° C.....	-191	-190	-78	0	17	20	23	27	30	35
r_t mesuré.	2,30 X	2,5 (5)	6,3 (5)	11,6 (5)	11,9 (2)	12,3 (4)	12,8 (5)	12,9 (1)	13,1	13,4
					12,0 (5)	12,6 X				
Calculé....		2,7	7,5	11,8	12,4	12,7	12,8	13,0	13,2	13,5
Ecart.....		7 0/0	20 0/0	2 0/0	3 0/0	< 10 0/0	0	< 10 0/0	< 10 0/0	< 10 0/0

Les résultats du calcul et de la mesure sont en parfait accord de 0 à 35° C. L'accord est détruit à - 78°, il est bien curieux de le voir à peu près reprendre vers - 190° C. A - 78° C Hackspill n'indique que le résultat obtenu avec le tube (5), on ne peut pas savoir jusqu'à quel point les mesures de l'auteur sont comparables. Il est d'ailleurs possible que la formule cesse d'être valable vers

—80° C, mais sa validité se prolonge certainement en dessous de 0° C. Les nombres de Guntz et Browniewski s'écartent en général pour Rb d'environ de 12 0/0 de ceux d'Hackspill; or, les auteurs trouvent 8,25, soit un écart de 25 0/0 pour la résistance à — 78°,5. Nous voyons le nombre plus récent se rapprocher davantage de celui de notre formule à 20° C.

Cæstum.

<i>t</i>	— 190	— 75	0	16	17	27
Mesuré.....	4,8 (3)	11,5 (2)	18 (2)	19,2 (1)	19,9 (2)	22,1 (2)
		12 (3)	18,2 (3)		20,1 (3)	20,5 X
Calculé.....	4,0	11,1	16,7	18,0	18,2	19,0

Les nombres calculés sont systématiquement plus faibles de 5 à 7 0/0. Il est vrai que le cæsium est le plus altérable des 3 métaux K, Rb, Cs, la présence d'oxydes fait augmenter très rapidement la résistance par exemple de 19,3 à 29,8 dans une expérience de Guntz et Browniewski. Les nombres d'Hackspill diffèrent entre eux de 5 0/0; à — 75° C la différence est plus petite entre l'un des nombres d'Hackspill et le nombre calculé qu'entre ses deux nombres expérimentaux à 27° C, le nombre donné par J. M. Lennan et G. Niven est plus près du nombre calculé que de celui fourni par la mesure d'Hackspill. Nous devons donc considérer notre formule comme bonne entre — 75° C et + 27° C.

Sodium.

<i>t</i> ° C.....	— 180	— 75	0	17	18	35	55
Mesuré.....	1,0 (3)	2,8 (3)	4,5 (2)	4,5 (1)	4,0 (2)	4,9 (3)	5,4 (3)
			4,2 (3)		4,6 (3)		
			4,3 X				
Calculé avec Z.....	1,0	2,64	3,9	4,1	4,2	4,55	4,94
Calculé avec (Z + 1) ..	1,1	2,9	4,23	4,4	4,6	5,0	5,4

Les nombres calculés avec la formule qui convient pour K Rb et Cs présentent un écart systématique de l'ordre de 10 0/0 avec ceux trouvés. La substitution de $Z + 1$ à Z donne des valeurs s'accordant vraiment très bien avec les résultats expérimentaux. La formule permet de calculer avec une approximation voisine du 1/100 les résistances à toutes les températures comprises entre — 75° C et 55° C.

L'étroite analogie de K, Rb, Cs trouve une confirmation supplémentaire. Le sodium chef de file, tout en restant très proche, se distingue davantage.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) L. BRILLOUIN, *J. Physique*, 1930, p. 400.
- (2) BECQUEREL, *Ann. Chim. Phys.* (2), 1826, 32, 420.
- (3) LAMY, *C. R.*, 1856, 43, 695.
- (4) MATHIESSEN, *Phil. Mag.* (4), 1856, 12, 199.
- (5) LOHR, *Wiener Ber. Mat. Nat. Kl.*, 1905, 113, 911.

- (6) BERNINI, *Phys. Z.*, 1904, 5, 241, 406 ; 1904, 6, 958.
 (7) ECKARD et GRAEFE, *Z. anorg. Chem.*, 1900, 23, 378.
 (8) HACKSPILL, *Thèse Paris*, 1907, p. 50.
 (9) GUNTZ et BROWNIER, *J. Chim. Phys.*, 1909, p. 464.
 (10) HACKSPILL, *Ann. Chim. Phys.*, 1913, p. 689.
 (11) NORTHRUP, *Trans. of the Americ Elect. Soc.*, 20.185.11.
 (12) J. M. LENNAN et NIVEN, *Phil. Mag.* (7), 1927, p. 401.

**N° 96. — Études sur la transposition allylique. IX.
 Spectres Raman de quelques dérivés de l'acroléine;
 par A. KIRRMANN.**

(21.2.1938.)

La transposition allylique de l'acétochlorure d'allylidène en chlorure de β -acétoxy-allyle, précédemment étudiée, est confirmée par les spectres Raman de ces corps. Les données spectrales sont complétées par l'étude du diacétate d'allylidène, du diacétate d'éthylidène et de l'acétate de vinyle. Dans les homologues, dérivés de l'aldéhyde crotonique, la même isomérisation est mise en évidence, à la fois par l'étude chimique et par les spectres.

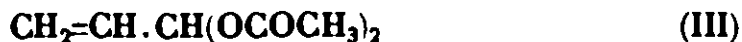
Dans deux récentes publications (1, 2), j'ai montré la formation de deux dérivés de l'acroléine,



qui étaient reliés entre eux par une transposition allylique de I vers II. La formule des deux dérivés a été démontrée, par les méthodes classiques de la chimie, avec une assez grande certitude. Il était pourtant utile d'aborder le même problème par la spectrographie Raman, qui est particulièrement adaptée à l'étude de la double liaison. Il a été facile de confirmer la structure de ces deux corps avec une grande netteté.

1. Acétochlorure d'allylidène (I).

Celui des deux produits qui répond à la structure I, devait posséder un spectre analogue à celui des autres dérivés du groupe allylidène, tels que le diacétate (III) et le dichlorure (IV). En particulier, la raie caractéristique de la fonction éthylénique devait être intermédiaire entre celles de III et de IV. Il fallait donc comparer les spectres des trois corps suivants :



Les déterminations du présent mémoire portent sur les composés III et I. J'avais indiqué autrefois (3) le spectre de IV (*).

Les fréquences éthyléniques sont 1656 cm^{-1} pour III, 1645 pour I et 1641 pour IV. L'acétochlorure se place donc effectivement entre le dichlorure et le diacétate. L'écart entre le dichlorure et le diacétate (15 cm^{-1}) est bien à peu près le double de celui entre le chlorure d'aliyle et son acétate (8 cm^{-1}). La raie aux environs de 1417 , dédoublée pour quelques dérivés oxygénés, dont Bourguel et Plaux (4) ont montré qu'elle est caractéristique du groupe vinyle, existe bien pour le diacétate (bande large, probablement doublet $1420, 1436$), l'acétochlorure (1413 et 1424) et le dichlorure (1419). Les raies fortes, 765 pour I et 771 pour IV, sont probablement attribuables à l'halogène et possèdent une fréquence un peu plus forte que dans le chlorure d'aliyle (735).

2. Chlorure de β -acétoxy-allyle (II).

Le spectre du corps auquel nous devons attribuer cette formule, n'a réellement rien de commun avec celui du dichlorure d'allylidène. En particulier, sa raie éthylénique, à 1677 , est nettement en dehors du domaine prévu pour I. La formule II dérive de celle du chlorure d'aliyle, comme l'acétate de vinyle dérive de l'éthylène. Si l'on connaissait la fréquence de l'acétate de vinyle, on pourrait ajouter son exaltation par rapport à l'éthylène à la fréquence du chlorure d'aliyle. On obtiendrait ainsi une valeur approchée de la fréquence cherchée. J'ai donc déterminé le spectre de l'acétate de vinyle. Sa raie éthylénique est à 1648 . Cela permet de calculer $1643 + 28 = 1671$, c'est-à-dire une valeur suffisamment rapprochée de 1677 quand on se rappelle que les règles d'additivité ne constituent qu'une approximation grossière. La raie de l'halogène du corps β -substitué est abaissée par rapport au chlorure d'aliyle, à 688 au lieu de 735 . Elle correspond visiblement à la raie 682 du dichlorure $\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ (3). La raie 1417 , qu'on trouve dans les corps renfermant le groupe vinyle, n'existe pas dans le composé II. On trouve à sa place une raie 1448 qui correspond à la raie 1442 du dichlorure analogue. Le chlorure d'aliyle présente la raie 1442 en même temps que 1412 .

3. La fréquence du groupe CO dans les acétates.

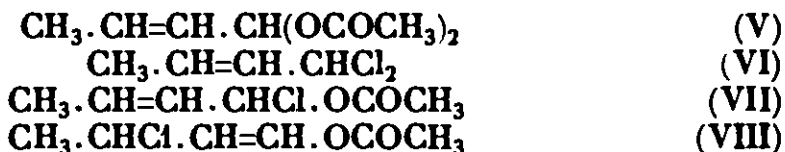
La fréquence du groupe carbonyle des acétates est dans tous ces produits relativement élevée : 1761 pour III, 1765 pour I et 1768 pour II. Nous trouvons les mêmes valeurs dans le cas des homologues : 1758 pour V et 1767 pour VIII. Les acétates d'éthyle et de propyle donnent des fréquences nettement plus basses : 1732 et 1740 . La même augmentation se trouve dans l'acétate de vinyle (1757), alors qu'elle n'existe ni dans l'acétate d'aliyle (1742), ni dans l'acétate de β -chlorallyle (1744). Elle doit donc être attribuée à l'influence d'une deuxième fonction (halogène, groupe acétoxy, double liaison), fixée

(*) La publication (3) comporte une faute d'impression dans le spectre de ce dichlorure : lire 732 au lieu de 722 .

sur le même atome de carbone. Il était utile de vérifier ces conclusions en déterminant le spectre du diacétate d'éthylidène. Effectivement la fréquence est de 1757.

4. Dérivés de l'aldéhyde crotonique.

Une étude comparable méritait d'être faite sur le premier homologue de l'acroléine, l'aldéhyde crotonique. J'avais déterminé autrefois (3) le spectre du dichlorure de crotylidène (VI). Le présent travail y ajoute ceux du diacétate (V) et de l'acétochlorure qui en dérive par action de ClH , et qui doit avoir l'une des deux formules VII ou VIII.



Le diacétate de crotylidène a été préparé par action de l'anhydride acétique sur l'aldéhyde crotonique, avec une goutte d'acide sulfurique. Le rendement est de 95 0/0. Voici les constantes du produit obtenu : Eb_{14} : 95° ; $d_{19} = 1,051$; $n_{19} = 1,430$; R. M. 42,27, calc. : 42,00. Le point d'ébullition est d'accord avec Wegscheider et Späth (5).

Son spectre Raman ne présente pas la raie vinylique à 1420. La fréquence éthylénique est à 1679, ce qui est conforme aux prévisions à partir des homologues. Par rapport au dichlorure VI (1666), la différence est de 13, donc pratiquement confondue avec 15 pour les dérivés correspondants de l'acroléine.

L'acétochlorure a été préparé par action de ClH sec sur le diacétate, comme dans le cas de l'acroléine.

Eb_{13} : 64° ; $d_{20} = 1,083$; $n_{20} = 1,451$; R. M. 36,92, calc. : 35,97.

Analyse. — Subst. : 0,155; Tr. : HONa : $20,9 \text{ cm}^3$. — Calc. : 20,9 — Tr. : NO_3Ag 10,25. — Calc. : 10,45.

L'exaltation de la réfraction moléculaire est de 0,95. Cela nous indique que la transposition a eu lieu, et que le produit obtenu possède la formule VIII, car pour l'homologue inférieur, le produit normal possède une exaltation parfaitement négligeable (0,08), tandis que le corps isomérisé présente une exaltation très nette (0,83). Cette conclusion est confirmée par le point d'ébullition. L'acétochlorure saturé bout à 54° sous 12 mm. Or nous savons, pour l'homologue inférieur, que la double liaison ne modifie pratiquement pas le point d'ébullition. Donc ici, l'augmentation de 10° indique l'isomérisation.

L'étude chimique complète la démonstration. L'addition de brome, suivie d'oxydation, conduit à des résultats parfaitement analogues à ceux qu'a donnés le dérivé de l'acroléine. On isole un acide chlorobromobutyrique, souillé d'acide dibromobutyrique. En effet, le produit fond à $73-74^\circ$, et un titrage acidimétrique indique un poids moléculaire apparent de 212. Cela indique que le mélange

contient 76 0/0, en molécules, d'acide chlorobromé. Un dosage d'halogène confirme également cette composition.

Le spectre Raman est d'accord avec la formule VIII. La raie éthylénique se trouve à 1672. Ceci ne prouve rien puisqu'on prévoit des fréquences très voisines pour les deux isomères VII et VIII. Mais la fréquence attribuée au chlore permet de décider de la question. Elle devait être, dans le cas de la formule VII, aux environs de 765 comme pour I. Au contraire pour VIII, nous devons penser à la valeur 688, observée pour II, et nous rappeler qu'une fonction secondaire abaisse très sensiblement la fréquence par rapport à une fonction primaire (7). Or la seule raie intense observée dans cette région se trouve précisément à 635.

Il ne nous a pas été possible d'isoler dans ce cas l'isomère normal de formule VII. L'action du chlorure d'acétyle sur l'aldéhyde crotonique a en effet donné le même produit que celui qui vient d'être décrit (E_b_{12} : 65°; $d_{15} = 1,082$). Il faut en conclure que dans ce cas l'isomérisation est encore plus facile que pour l'homologue inférieur.

Wegscheider et Späth (5) avaient réalisé cette même expérience et avaient obtenu un produit bouillant à 76° sous 18 mm., auquel ils ont attribué la formule VII. Malgré le point d'ébullition un peu trop élevé, il ne semble pas qu'on puisse douter de la structure VIII pour leur produit.

Les spectres.

(Parmi ces 7 clichés, 2 ont été obtenus à Nancy, grâce à la complaisance de M. Donzelot).

Diacétate d'éthylidène.

196	tf.	861	m.	1355	af.
333	b. fl.	940	f.	1451	aF.
476	tf.	1082	tf.	1757	af. fl.
524	tf.	1111	tf.	2042	F.
625	aF.	1161	f.	2209	m. fl.
663	af.				

Acétate de vinyle.

408	F.	879	f. fl.	1373	f.
463	m.	978	af.	1388	f.
638	m. fl.	1140	af.	1648	TF.
849	f.	1297	Tf.	1757	aF. fl.

Diacétate d'allylidène.

337	m.	893	f.	1203	F.
366	f.	926	m.	1332	m.
535	af.	957	f.	1420	F.
607	tf.	989	f.	1436	F. l.
626	aF.	1021	f.	1656	TF.
676	tf.	1083	f.	1761	F.

Acéto-chlorure d'allylidène.

238	f.	629	b. l.	1413	m.
263	f.	691	b. l.	1424	m.
357	aF. l.	765	aF. l.	1645	F.
394	f.	897	m.	1765	af. fl.
433	f.	1172	aF.		
491	m.	1233	m.		
594	f.	1324	m.		

Chlorure de β -acétoxy allyle.

248 m. l.	836 F.	1319 af.
330 aF.	902 F.	1375 f.
433 m.	1089 aF.	1448 af.
523 af.	1177 TF.	1677 TF.
642 m.	1256 m.	1768 m. b.
688 TF. b. l.	1294 af.	

Diacétate de crotylidène.

327 m.	1380 af.
952 f. fl.	1444 m. b.
1046 af.	1679 F.
1306 m.	1738 af. b.

Acétoxy-1-chloro-3-butène-1.

375 m. b.	878 m.	1302 af.
499 af.	930 f.	1376 f.
586 m.	1162 af.	1450 af.
635 aF.	1216 m.	1672 TF.
696 af.	1253 f.	1767 af.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) KIRRMANN, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 502.
- (2) KIRRMANN, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 256.
- (3) KIRRMANN, *C. R.*, 1934, 199, 1228.
- (4) BOUROUEL et PIAUX, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2, 1958.
- (5) WEGSCHEIDER et SPARTH, *Monatsh.*, 1910, 31, 1015.
- (6) DADIEU, PONOBATZ et KOHLRAUSCH, *Monatsh.*, 1932, 61, 409.

(Faculté des Sciences de Strasbourg,
Laboratoire de Chimie organique).

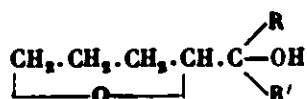
N° 97. — Sur un agrandissement de cycle accompagnant la déshydratation du méthyl-tétrahydrofuryl-carbinol ; par R. PAUL.

(25.2.1938.)

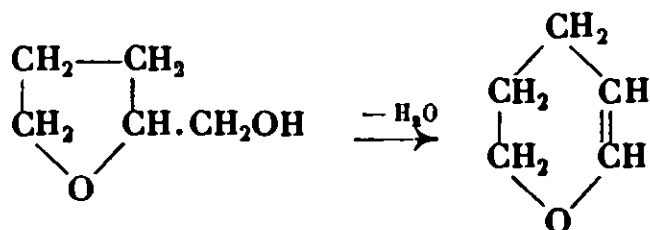
L'époxy-1.4-hexanol-5 déshydraté sur l'alumine à 400° fournit non pas l'époxy-1.4-hexène-4 comme on pouvait s'y attendre, mais bien l'époxy-1.5-hexène-4. La réaction s'effectue donc avec agrandissement de cycle comme dans le cas de l'alcool tétrahydrofurfurylique qui conduit à l'époxy-1.5-pentène-4.

Pour établir la structure du produit de déshydratation, on l'a soumis à l'hydrogénation catalytique ; l'époxyde saturé obtenu a été transformé en dibromure, et celui-ci, condensé avec l'aniline, a donné la méthyl-2-phényl-t-pipéridine, ce qui montre bien l'existence d'un cycle hexagonal dans le produit initial.

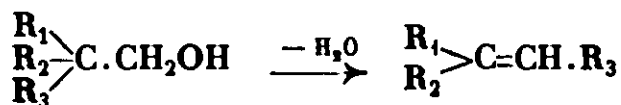
On examine également quelle peut-être l'influence des substituants R et R' sur la migration du lien oxydique dans la déshydratation des alcools.



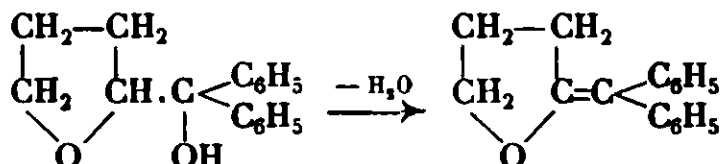
En étudiant il y a quelques années la déshydratation catalytique de l'alcool tétrahydrofurfurylique (1), j'ai pu établir que cette réaction s'accompagnait d'un agrandissement de cycle : il ne se forme pas en effet le produit normal à cycle hydrofuranique, l'époxy-1.4-pentène-4, mais bien un dérivé hydropyranique, l'époxy-1.5-pentène-5 :



Ce résultat rentre dans le cadre général des transpositions :



et semble indiquer que dans cette réaction les radicaux alcoxy RO- peuvent migrer de la même façon que l'hydrogène ou les autres restes carbonés. Cependant Connor, Dounce et Wardlow étudiant un peu plus tard la déshydratation du tétrahydrofuryl-diphényl-carbinol :



n'observèrent aucune transposition (2). Pour interpréter ces divergences de résultats, on peut évidemment invoquer la nature différente des catalyseurs employés ; mais je crois que l'absence de transposition dans le cas de cet alcool doit être attribuée surtout à la structure de son produit normal de déshydratation.

Lorsqu'en effet une transposition se produit au cours d'une réaction, c'est qu'entre le produit attendu et le produit obtenu, il existe une différence de stabilité en faveur de ce dernier composé (3). Toute modification augmentant la stabilité du produit normal sera donc un obstacle à la transposition.

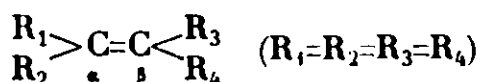
Considérons le cas de l'alcool tétrahydrofurfurylique et de ses deux produits de déshydratation :



La double liaison, considérablement plus réactive dans I que dans II, fait de l'époxy-1.4-pentène-4 une molécule peu stable que la chaleur seule peut transposer en époxy-1.5-pentène-4. Ces faits,

établis expérimentalement (4) sont vraisemblablement une conséquence de la dissymétrie de la liaison éthylénique, plus grande dans le dérivé hydrofuranique que dans le composé hydropyranique.

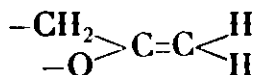
Dans une double liaison parfaitement symétrique en effet :



les doublets d'électrons de valence doivent être sensiblement équidistants des atomes de carbone α et β . Mais si l'un des radicaux R_3 ou R_4 , ou les deux, sont beaucoup plus négatifs que R_1 ou R_2 , le carbone β acquerra une tendance positive, les électrons qui le reliaient à R_3 et R_4 se rapprochant alors de ces radicaux. Pour rétablir l'équilibre, les électrons de la double liaison se rapprocheront alors du carbone α (5) et si l'un des doublets s'approche assez près de la couche périphérique, il se constituera une véritable électrovalence rendant bien compte de la grande réactivité du lien éthylénique, que l'on observe toujours dans de telles molécules.

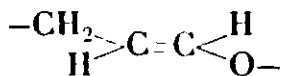
Cette relation entre la réactivité d'une double liaison et sa dissymétrie avait d'ailleurs été déjà notée par Dufraisse (6) ; elle joue très nettement dans le cas qui nous occupe.

Dans l'époxy-1.4-pentène-1 (1), l'atome de carbone nucléaire est polarisé positivement par l'oxygène pontal et le chaînon $-\text{CH}_2-$:



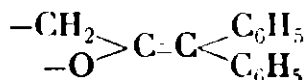
alors que le second atome de carbone éthylénique se polarise négativement en attirant à lui les électrons des atomes d'hydrogène, la masse des noyaux de ceux-ci étant trop faible vis-à-vis de celle du carbone.

Dans l'époxy-1.5-pentène-5 au contraire, la dissymétrie est moindre :



le chaînon $-\text{CH}_2-$ et l'oxygène pontal agissant cette fois en sens contraire.

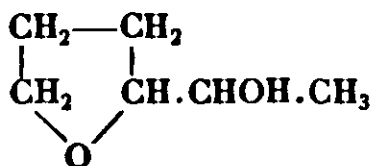
Quant à l'époxy-1.4-diphényl-5.5-pentène-4 des auteurs américains, la symétrie de la liaison éthylénique est encore plus accentuée :



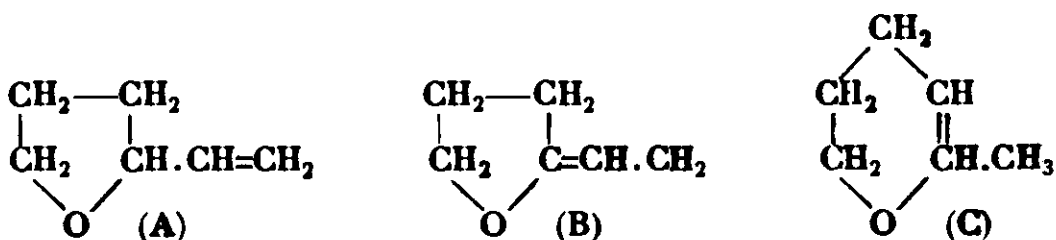
les radicaux phényle étant très négatifs (5) ; Connor et ses deux collaborateurs ont d'ailleurs fait ressortir la différence de stabilité entre ce corps qui résiste à l'hydrolyse, et l'époxy-1.4-pentène-4 qui réagit presque instantanément sur l'eau (7).

On pouvait donc se demander si le remplacement des atomes d'hydrogène du groupement $-\text{CH}_2\text{OH}$ de l'alcool tétrahydrofurfury-

lique par des radicaux moins polarisés que les groupements $-C_6H_5$ serait encore un obstacle à la migration du lien oxydique. C'est ce qui m'a engagé à examiner la structure des produits de déshydratation de l'homologue immédiat de l'alcool tétrahydrofurfurylique, l'époxy-1.4-hexanol-5 :



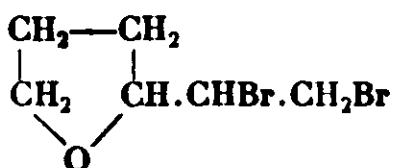
En tenant compte de la possibilité d'un agrandissement de cycle, cet alcool pouvait donner naissance aux trois produits éthyléniques suivants :



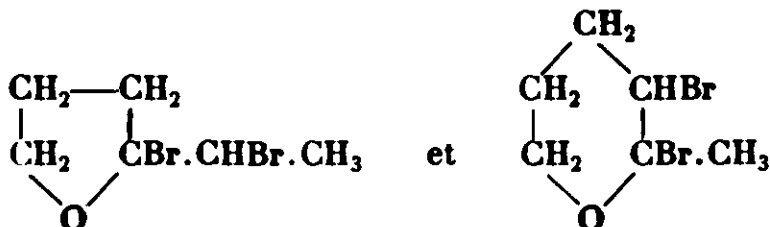
Les constantes physiques de ces composés sont trop voisines — et d'ailleurs assez mal déterminées — pour qu'on puisse en tirer quelque conclusion. Il a donc fallu pour les identifier recourir à des méthodes indirectes.

Place de la double liaison.

1. Le produit de déshydratation a été transformé en dibromure. L'époxy-1.4-hexène-5 donnerait dans ces conditions le dibromure :



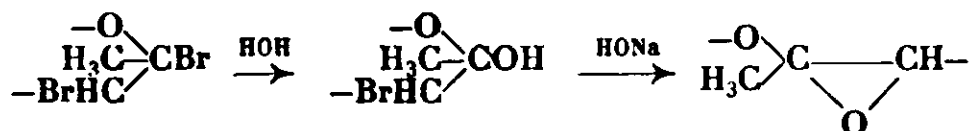
stable vis-à-vis de l'eau à la température ordinaire. Les dérivés B et C conduiraient respectivement aux dibromures :



qui eux sont hydrolysables à froid, l'atome de brome fixé sur le même carbone que l'oxygène pontal étant très mobile.

Le titrage acidimétrique a permis de retrouver ainsi 52 0/0 environ du brome ajouté au produit éthylénique, au lieu de 50 0/0 que

voudrait la théorie. Ce résultat, un peu fort vient de ce qu'on ne peut éviter d'atteindre au cours du titrage une petite partie des alcools bromés formés par hydrolyse :



Ces alcools perdent en effet très facilement une molécule d'hydride (8).

Si donc on peut conclure de ces résultats que la majeure partie du produit est formée des composés B et C, on ne peut pas affirmer l'absence du composé A, dont une certaine quantité pourrait être masquée par le jeu de la réaction précédente dans une proportion inconnue.

II. Le produit a été ozonisé selon la technique établie récemment par M. Dœuvre pour le dosage des groupements méthyléniques $=\text{CH}_2$ (9). Dans ces conditions les $=\text{CH}_2$ terminaux sont presque quantitativement transformés en méthanal qui peut être dosé colorimétriquement.

Deux essais qu'a bien voulu effectuer M. Dœuvre — et je tiens à l'en remercier très vivement — permettent de conclure que la teneur en $=\text{CH}_2$ du produit est nulle ou tout au plus égale à 2,5 0/0, de chiffre étant du même ordre de grandeur inhérentes à cette technique.

Il est donc fort probable d'après ces deux séries de résultats que le produit de déshydratation ne comprend que les dérivés B et C.

Place du lien oxydique.

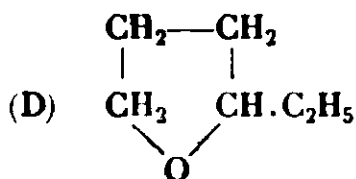
I. Par hydrolyse au moyen de l'acide sulfurique dilué, les corps B et C conduisent respectivement à :

l'hexanol-1-one-4 $\text{HO} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_3$

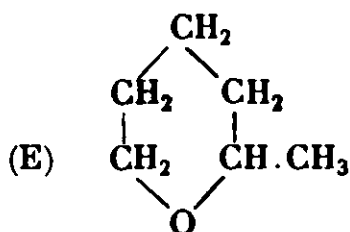
l'hexanol-1-one-5 $\text{HO} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{CH}_3$

Or la cétone-alcool que j'ai obtenue dans ces conditions fournit un abondant précipité d'iodoforme lorsqu'on la traite par l'iode en milieu alcalin. Ce produit n'a pu se former qu'à partir de l'hexanol-1-one-5 qui seule renferme le groupement $-\text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (10).

II. Par hydrogénation catalytique, B conduit à l'époxy-1.4-hexane :

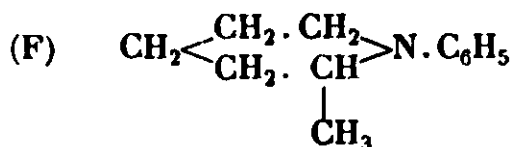


et C, à l'époxy-1.5-hexane

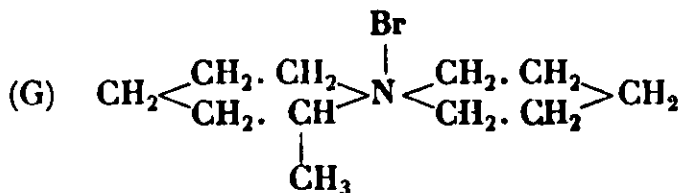


Ces deux dérivés traités par l'acide bromhydrique donnent respectivement les dibromures $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_3$ et $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$, dont les produits de condensation avec l'aniline et la pipéridine sont connus.

Le composé obtenu par déshydratation du méthyl-tétrahydrofurylcarbinol a été soumis au même traitement. On a pu isoler ainsi des dérivés cristallisés qui se sont révélés identiques avec la méthyl-2-phényl-1-pipéridine (condensation avec l'aniline) :

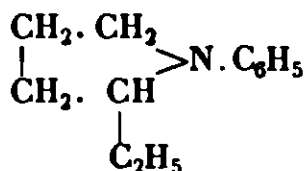


et au bromure de méthylpentaméthylène pipéridinium (condensation avec la pipéridine) :

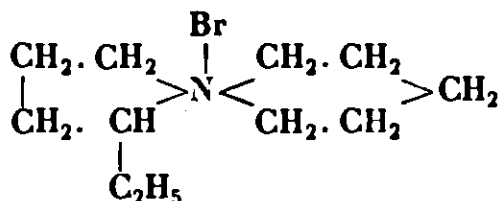


Tout ceci implique encore l'existence d'un cycle hydropyranique dans le produit initial.

Au cours de ces réactions je n'ai pu mettre en évidence la présence de l'éthyl-2-phényl-1-pyrrolidine :



et du bromure d'éthyl-tétraméthylène-pipéridinium :



qui auraient dû pourtant se former si l'on avait eu affaire aux corps A et B. Toutefois étant donné que la concordance des points de fusion de ces dérivés n'a été obtenue qu'après de nombreuses cristallisations, on ne peut être très affirmatif sur ce dernier point.

La seule conclusion que l'on puisse tirer avec quelque certitude de ce travail, c'est que la déshydratation du méthyltétrahydrofurylcarbinol fournit surtout, sinon uniquement, l'époxy-1.5-hexène-4, révélant ainsi un agrandissement de l'hétérocycle comme dans le cas de l'alcool tétrahydrofurfurylique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Déshydratation de l'époxy-1.4-hexanol-5-époxy-1.5-hexène-4 (C).

Cet alcool a été préparé comme on l'a indiqué dans une note précédente ; il a été soigneusement débarrassé par un traitement au brome des dernières traces de méthylfurylcarbinol ; celui-ci en effet aurait donné par la suite du furyléthylène, puis de l'époxy-1.4-hexène-4 ce qui eut conduit à des conclusions erronées (11).

La déshydratation a été faite dans un courant de gaz carbonique sur de l'alumine chauffée à 400°. Une expérience dans laquelle on a déshydraté 101 g. d'alcool en 3 heures a donné 29 g. de produit bouillant de 104 à 108° et 30 g. d'alcool inaltéré. R¹. : 36 0/0.

Après dessiccation de la première fraction sur un fragment de sodium, on rectifie ; les constantes du produit obtenu :

Eb₇₄₂ : 105-106° $d_{40}^{20} = 0,893$ $n_D^{20} = 1,1409$ R. M. 28,97 tr. R. M. : 28,88 calc.

S'accordent bien avec celles que Lipp a indiquées pour ce composé (12).

Ozonisation ()*.

Elle a été effectuée sur la substance dissoute dans un mélange d'acétate d'éthyle (3 p.) et d'acide acétique (2 p.) : 5 cm³ de cette solution renfermant 0,098 g. (10⁻³ mol.) de produit ont été ozonisés à - 15°. La fixation de l'ozone est très rapide.

La décomposition de l'ozonide et le dosage colorimétrique du méthanal formé ont été réalisés selon les indications données au *Bulletin* (9).

a) Avec 1 cm³ de la solution ozonisée (dilué à 100 cm³ par addition du réactif de Grosse-Bohle et d'acide chlorhydrique dilué) : aucune coloration même après 6 heures.

b) Avec 2 cm³ de la même solution : faible coloration violacée, mais d'intensité inférieure à celle que donne 0,5 cm³ d'une solution M/500 de méthanal (soit 10⁻⁶ mol.).

On en conclut que la teneur du produit en époxyde méthylénique A est inférieure à 2,5 0/0,

Bromuration.

Dans une fiole bouchée à l'émeri on dissout environ 0,1 g. de produit dans 10 cm³ de tétrachlorure de carbone et on verse goutte

(*) Ces essais ont été effectués fort obligeamment par M. le Professeur Dœuvre.

à goutte une solution titrée de brome dans le même solvant, jusqu'à coloration jaune persistante. On ajoute alors 25 cm³ d'eau distillée et on agite vigoureusement pendant une heure. L'hydracide libéré est alors titré en présence de phénolphthaléine ou mieux de méthylorange :

	Brome ajouté	Brome retrouvé à l'état de BrH
1 ^{er} essai	0,2160 g.	0,1113 g. soit 51,5 0/0
2 ^{me} —	0,2325 g.	0,1232 g. soit 52,0 0/0

L'hydrolyse des dibromures venant de B et de C exigerait que l'on retrouve 50,00 0/0 du brome seulement.

Hydrolyse.

On a chauffé jusqu'à ébullition 6 g. de produit avec 40 cm³ d'eau additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

La solution obtenue est neutralisée par CO₃HNa ; on lui ajoute alors 2 g. d'hydroxyde de sodium, puis goutte à goutte une solution concentrée d'iode dans l'iodure de potassium. Il se forme bientôt un abondant précipité cristallin jaune, que l'on entraîne à la vapeur d'eau.

On obtient ainsi des cristaux tabulaires jaunes facilement identifiés avec l'iodoforme par leur odeur, par leur point de fusion (P. F. 119°) et par les deux réactions suivantes :

a) Chauffés avec la résorcine et un fragment de potasse, ils donnent une solution rouge.

b) Chauffés à l'ébullition avec un peu d'aniline, ils fournissent également une teinte rouge foncée.

Époxy-1.5-hexane (Méthyl-tétrahydrofuran E).

9,5 g. de l'époxy-1.5-hexène-4, agités avec 2 g. de noir de platine dans une atmosphère d'hydrogène, ont fixé 2110 cm³ de ce gaz, mesurés à 15° en 3 h. 50' (absorption théorique : 2171 cm³). Le liquide filtré et rectifié après un séjour sur un fragment de potassium bout à 104-106° sous 770 mm.

$D_{20}^{20} = 0,866$, $n_D^{20} = 1,42355$. R. M. 29,43, tr. ; R. M. 29,35 calc.

Van Romburgh et van der Burg qui après Lipp ont préparé ce corps et en ont déterminé ses constantes, indiquent :

$E_{b_{767}} : 106-106°, 2$. $D_{20}^{20} = 0,8617$, $n_D^{20} = 1,41887$ (13).

Tandis que, d'après les mêmes auteurs, l'isomère hydrofuranique aurait les constantes suivantes :

$E_{b_{767}} : 106°, 5-107°$. $D_{20}^{20} = 0,8609$, $n_D^{20} = 1,41685$.

C'est d'ailleurs cette concordance entre toutes ces constantes qui nous fait douter de la pureté du produit : des travaux en cours nous font envisager en effet un sérieux écart entre les propriétés physiques des isomères hydrofuraniques et hydropyraniques.

Dibromo-1.5-hexane Br.(CH₂)₄CHBr.CH₃.

Une solution de 20 g. de l'époxyde précédent dans leur volume d'acide acétique a été saturée d'acide bromhydrique à froid puis chauffée quelque temps en tube scellé à 150°.

Après traitement habituel, on isole 37 g. de dibromure. R¹ 75 0/0.

Eb₁₅: 106-107°, $d_{4}^{25} = 1,601$, $n_D^{25} = 1,50717$. R. M. 45,36, tr.: R. M. 45,44 calc.

Dosage de brome. — Trouvé: Br 65,31. — Calculé pour C₆H₁₂Br₂: Br 65,57.

Les constantes qu'indiquent la littérature chimique pour les dibromohexanes sont (14):

Dibromo-1.5-hexane: Bb₁₅: 105-108°; $d_{20} = 1,5989$.

Dibromo-1.4-hexane: Eb₁₅: 106-108°.

Bromure de méthylpentaméthylènepipéridinium (G).

On dissout 13 g. du dibromure précédent dans leur volume de chloroforme et on ajoute à cette solution 10 g. de pipéridine. Le mélange s'échauffe au bout de quelques minutes; on refroidit modérément de façon à éviter l'ébullition du chloroforme. Il se dépose bientôt une masse cristalline; la précipitation est complétée par addition de 50 cm³ d'éther anhydre et on filtre à la trompe.

Le précipité (23 g., mélange de bromure de pipéridine et de bromure quaternaire) est mis en suspension dans une quantité suffisante d'hydroxyde de sodium pour être en milieu alcalin et on entraîne la pipéridine libérée à la vapeur d'eau.

La solution restant est saturée d'hydroxyde de sodium; le bromure de pipéridinium se sépare sous forme d'une huile qu'on abandonne dans un dessiccateur rempli de gaz carbonique pour fixer les dernières traces d'hydroxyde alcalin à l'état de carbonate. Le lendemain apparaissent des cristaux et au bout d'une quinzaine la prise en masse est totale.

On reprend par l'alcool absolu, on filtre et on ajoute au filtrat un excès d'éther anhydre. Le bromure quaternaire précipite. Ce traitement renouvelé deux fois permet d'obtenir des cristaux parfaitement incolores fondant nettement à 290-291° (Maquenne-proj.).

Point de fusion du bromure de méthylpentaméthylène-pipéridinium: 290° (15).

Point de fusion du bromure d'éthyltétraméthylène-pipéridinium: 70° (15).

Méthyl-2-phényl-1-pipéridine (Phényl-N-pipécoline F).

Elle a été obtenue par ébullition prolongée (3 heures) d'une solution alcoolique de 32 g. de dibromure et de 37 g. d'aniline. L'alcool est chassé au bain-marie et on ajoute au résidu un excès d'hydroxyde de sodium. Il se sépare une huile qu'on décante, sèche sur HOK fondu, puis rectifie: on recueille ainsi 19,7 g. de méthyl-2-phényl-1-pipéridine.

Eb_{14} : 133° , $d_4^{17} = 0,987$, $n_D^{17} = 1,55428$. R. M. 56,84, tr. ; R. M. 57,29. calc.

Dosage d'azote (Kjeldahl-Sisley-David). — Trouvé : N 8,17. — Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}$: N 8,00.

Un autre échantillon de méthyl-2-phényl-1-pipéridine, préparé à partir d'un dibromure de constitution certaine possédait les constantes suivantes :

Eb_{14} : $130-132^\circ$, $d_4^{17} = 0,993$, $n_D^{17} = 1,55618$.

L'éthyl-2-phényl-1-pyrrolidine, que j'ai obtenue en traitant de la même façon le dibromo-1.4-hexane (16), bout à $140-141^\circ$ sous 14 mm.

Picrate de méthyl-2-phényl-1-pipéridine $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$.

Préparé par addition de 3,5 g. d'amine à une solution de 4,6 g. d'acide picrique dans l'alcool bouillant. Par refroidissement on obtient de belles aiguilles jaunes fusibles à $143-144^\circ$.

On les soumet à des cristallisations répétées dans l'alcool absolu. Au bout de six ou sept opérations, le point de fusion du picrate s'est élevé à $157-158^\circ$ et ne change plus par de nouvelles cristallisations.

Dosage d'azote (Dumas). — Trouvé : N 13,07. — Calculé pour $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_4$: N 13,86.

Lipp (12) indiquant $167-168^\circ$ comme point de fusion de ce corps, j'ai refait le même picrate à partir d'une méthyl-phényl-pipéridine de constitution bien établie ; les aiguilles jaunes que j'ai obtenues fondaient également à $157-158^\circ$ et donnaient à l'analyse un résultat satisfaisant.

Dosage d'azote (Dumas) — Trouvé : N 13,87. — Calculé pour $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_4$: N 13,86.

Picrate de l'éthyl-2-phényl-1-pyrrolidine $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$.

L'éthyl-phényl-pyrrolidine a fourni dans les mêmes conditions un picrate jaune fusibles à 126° (Maquenne-proj.).

Dosage d'azote (Dumas). — Trouvé : N 13,95. — Calculé pour $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_4$: N 13,86.

Les points de fusion des deux picrates isomères sont donc assez éloignés pour qu'aucune confusion soit possible.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* [4], 1933, 53, 1489.
- (2) DOUNCE, WARDLOW et CONNOR, *Ann. Chem. Soc.*, 1935, 57, 2556.
- (3) PRÉVOST et KIRRMANN, *Bull. Soc. Chim.* [4], 1931, 49, 224.
- (4) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* [5], 1935, 2, 745.
- (5) PRÉVOST et KIRRMANN, *Bull. Soc. Chim.* [4], 1931, p. 1328 et 1329.
- (6) DUFRAISSE, *Bull. Soc. Chim.* [4], 1921, 29, 181.

(7) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* [4], 1933, 53, 425. L'époxy-1.5-pentène-4 réagit aussi sur l'eau, mais beaucoup plus lentement.

(8) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* [5], 1934, 1, 1397.

(9) J. DŒUVRE, *Bull. Soc. Chim.* [5], 1936, 3, 612.

(10) FUSON, *Bull. Chem. Rev.*, 1934, 15, 275

(11) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* [5], 1937, 4, 849.

(12) LIPP, *Ann. der Chem.*, 1896, 289, 173.

(13) VAN ROMRURCH et VAN DER BURG, *Koninklijke Ak. Van Wetensch, te Amsterdam*, 1922, 25, 3.

(14) VAN ROMRURCH et VAN DER BURG, *Koninklijke Ak. Van Wetensch, te Amsterdam*, 1922, 25, 3. — PARISBLIE, *Ann. Chim.* [8], 1911, 24, 332.

(15) VAN ROMRURCH et VAN DER BURO, *Loc. Cit.*, p. 4.

(16) Des travaux en cours ont montré que le meilleur mode de préparation des dibromures 1-4 était l'action de l'acide bromhydrique sur les époxydes 1-4 que l'on obtient aisément par hydrogénation des furyl-alcanes et des furylalcènes.

(Faculté libre des Sciences d'Angers.)

N° 98. — Remarque sur le spectre d'absorption de l'eau lourde dans le proche Infrarouge; par MM. G. CHAMPETIER, R. FREYMAN et YEOU TA.

(7.3.1938.)

L'étude du spectre d'absorption de D_2O dans le proche infrarouge a été faite entre 0,8 et 2,0 μ à l'aide de spectromètres à réseau; les résultats obtenus confirment la présence de bandes voisines de 2,0 (intense), 1,70 (faible), 1,33 (intense), et 1,19 μ (faible).

Une bande voisine de 1,016 μ , qui n'avait pas encore été signalée, a été observée sous une épaisseur de 1 mètre.

L'absorption générale de D_2O dans le proche infrarouge est beaucoup plus faible que celle de H_2O .

L'examen des spectres Raman et des spectres d'absorption dans l'infrarouge lointain de l'eau lourde a déjà fait l'objet de nombreuses recherches (1).

En ce qui concerne les spectres d'absorption dans le proche infrarouge de D_2O liquide on relève, en particulier, les travaux de J. W. Ellis et B. W. Sorge (2) et de L. Kellner (3) utilisant des spectromètres à prismes. Les résultats signalés présentant quelques légères divergences, il nous a semblé intéressant de reprendre ces mesures en les prolongeant jusqu'à 0,8 μ environ.

Nous avons utilisé deux spectromètres à réseau ayant une dispersion de 30 Å au mm.; l'un couvre la région 0,8-1,2 μ , l'autre la région 1,2-2,1 μ environ; ce dernier sera décrit ultérieurement par l'un de nous.

L'examen de l'eau lourde a été effectué sous les épaisseurs suivantes: dans la région 2,1 à 1,6 μ , sous 0,1, 0,5, 1 et 5 cm.; dans la région 1,6 à 1,2 μ , sous 1, 2, 5 et 10 cm.; dans la région 1,2 à 0,8 μ , sous 5, 20, 40 et 100 cm.

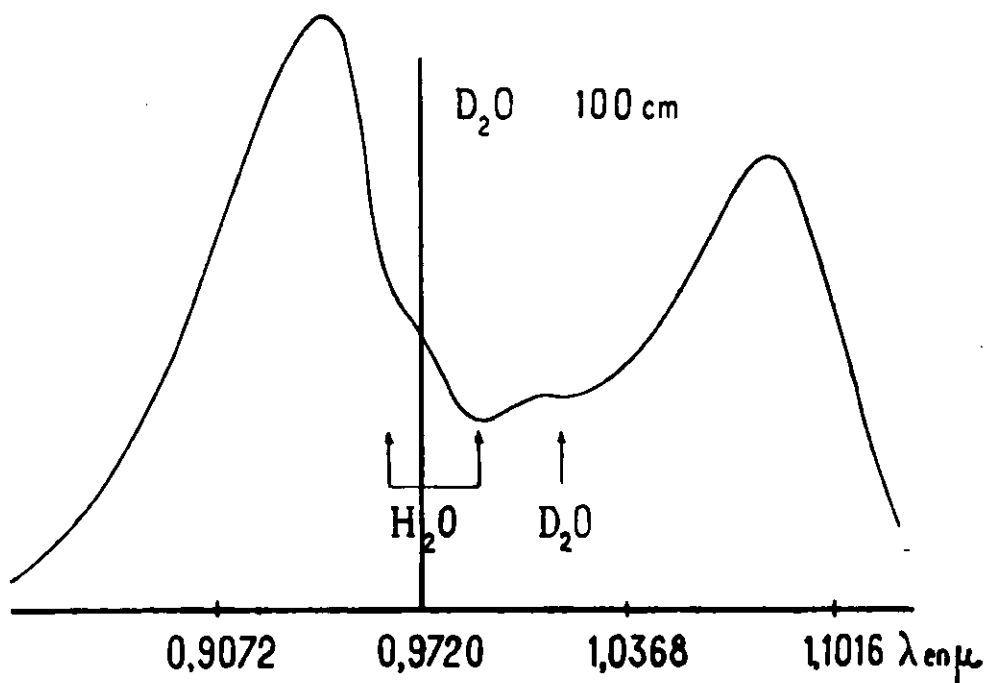
L'eau lourde, examinée à l'état liquide, contenait 99,3 0/0 en poids de D_2O : elle avait été purifiée par distillation sur le permanganate de potassium, sur la baryte, puis par deux nouvelles distillations.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant, en même temps que les longueurs d'onde (en microns) données par d'autres auteurs.

Malgré l'emploi d'un réseau nous donnant une dispersion supérieure à celles des auteurs précédents, nous n'avons cru devoir indiquer les positions des bandes qu'à 0,01 μ près, par suite de la grande largeur de ces bandes (voir les figures ci-après).

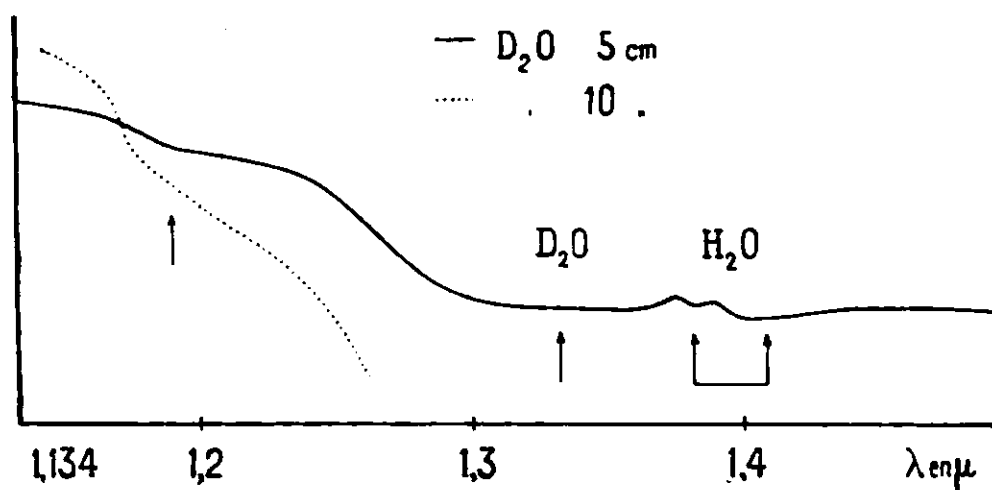
Ellis et Sorge	L. Kellner	Auteurs de ce présent travail (D_2O)	Remarques
2,040 μ	2,021 μ	} vers 1,9-2,0 μ (intense)	1,88 μ (vapeur d'eau ?)
2,015	2,002		
1,940	1,973		
1,685	1,680	1,70 (faible)	(*) 1,42 (traces d'eau ordinaire liquide) 1,38 (vapeur d'eau ordinaire)
1,565	—	—	
1,415	1,431	—	
1,355	—	—	
1,310	1,313	1,33 (intense)	
1,20	—	1,19 (faible)	
—	—	1,016 (intense)	

Plusieurs des fréquences déjà observées ont été retrouvées. Toutefois, nous ne pensons pas devoir retenir l'existence des bandes de 1,42 et 1,38 μ attribuables respectivement à la petite quantité d'eau ordinaire contenue dans l'eau lourde et à la vapeur d'eau atmosphérique. Soulignons que *la bande voisine de 1,016 μ* (obser-



(*) L'existence d'une anomalie spectrale due au réseau rend difficile l'observation de cette bande.

vée sons 40 cm. et 100 cm. d'épaisseur) *n'avait pas encore été signalée*. Indiquons enfin que la bande de l'eau voisine de $0,96 \mu$ est particulièrement bien dédoublée en solution diluée dans D_2O ($0,992$ et $0,963 \mu$) et, qu'à épaisseur égale, l'absorption générale est beaucoup plus faible pour D_2O que pour H_2O .



En résumé, nous pensons que les bandes de $2,0$, $1,33$ et $1,016 \mu$ sont vraisemblablement les 1^{re}, 2^e et 3^e harmoniques de l'une des bandes fondamentales voisines de 2389 et 2509 cm^{-1} . D'intéressants essais ont été effectués en vue de classer les bandes infrarouges de D_2O ; il ne nous a pas paru utile d'entrer plus avant dans cette voie, étant donné la largeur des bandes et la difficulté qui en résulte pour déterminer leur position.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Voir par exemple : Tables annuelles de Constantes et Données numériques. Deutérium et composés de deutérium par G. CHAMPETIER, J. BONNET et M. MAGAT, Paris. Hermann et Cie, 1937.

(2) J. W. ELLIS et B. W. SOROS, *J. Chem. Phys.*, 1934, 2, 559; *Phys. Rev.*, 1934, 45, 757.

(3) Lotte KELLNER, *Proc. Roy. Soc. A.*, 1937, 159, 410.

(Institut de Chimie et Laboratoire de Recherches physiques
à la Sorbonne, Paris.)

N° 99. — Myrcénal et myrcénola; par R. DELABY et E. DUPIN.

(20.3.1938.)

L'action oxydante de l'anhydride sélénieux sur le myrcène $C_{10}H_{16}$, a permis de montrer la formation :

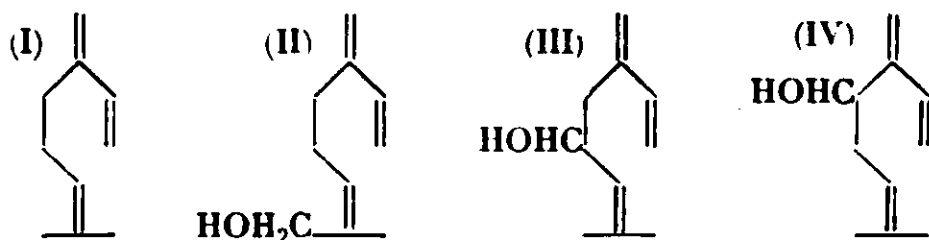
1° D'un dérivé aldéhydique $C_{10}H_{14}O$, le *myrcénal*, souillé de petites quantités de cétones, les *myrcénones*, dont on a préparé la *semicarbazone*, la *dinitrophénylhydrazone*. La nature aldéhydique du produit obtenu a été prouvée par son oxydation en un acide à même nombre d'atomes de carbone. Son degré d'insaturation identique à

celui du myrcène, la conjugaison de deux des liaisons éthyléniques, ont été mis en évidence par des indices d'iode, la réaction de Diels et Alder, l'ozonisation, et confirmés par le spectre Raman;

2° De dérivés alcooliques $C_{10}H_{16}O$, les *myrcénols*. L'un d'eux correspond au myrcénal, puisque oxydé par l'anhydride sélénieux il conduit à ce dérivé aldéhydique; il fournit un ester acétique, un ester allophanique cristallisé; la conservation du squelette du myrcène est démontrée par les mêmes moyens que pour l'aldéhyde. L'autre alcool, de point d'ébullition plus élevé, résulte peut-être de la transposition allyl-propénylique d'un myroénol secondaire formé primitivement.

Le nom de myrcénol n'a servi, jusqu'à présent, qu'à désigner un mélange d'alcools (linalol et terpinéol) résultant de l'hydratation du myrcène (I) par l'acide sulfurique en solution acétique [Barbier (1), Power et Kléber (2), Semmler (3), Enklaar (4), Semmler et Mayer (5)].

Délaissant la méthode d'hydratation qui supprime au moins une des trois doubles liaisons de l'hydrocarbure, nous avons soumis celui-ci à l'action de l'anhydride sélénieux SeO_2 , un des réactifs de choix pour l'oxydation des groupes méthyliques et méthyléniques activés par le voisinage des liaisons éthyléniques. Théoriquement, sans rupture de chaîne, peuvent se former par oxydation d'un seul groupement fonctionnel: un alcool primaire (II) et l'aldéhyde correspondant, deux alcools secondaires (III et IV) ainsi que les cétones correspondantes.



Ces composés, $C_{10}H_{16}O$ pour les alcools, $C_{10}H_{14}O$ pour l'aldéhyde et les cétones, dont certains ont été précisément isolés au cours de ces recherches, méritent seuls les désignations de myrcénol, de myrcénal et de myrcénone.

Myrcène employé. — Du myrcène technique, constitué par les têtes de distillation de l'essence de Lemon-Grass, nous avons isolé des fractions $Eb_{9,5}$: 56,5-58° ou Eb_{11} : 58-62° ou Eb_{20} : 66-70°, renfermant un peu de méthylhepténone, difficilement séparable en totalité par rectification.

Ces fractions, traitées par l'acroléine dans les conditions indiquées par Diels (6), fournissent abondamment l'aldéhyde isohexényltétrahydrobenzoïque, Eb_{12} : 131-133°, à odeur d'Acore, dont la semi-carbazonne, cristallisée dans le benzène, est fusible à 139-140° (tube).

Le spectre Raman de cette matière première (voir plus loin) ressemble à celui publié récemment par G. Dupont et V. Desreux (7), au point qu'il est permis de conclure à l'identité des deux échantillons, à quelques traces d'impuretés près.

Action de l'anhydride sélénieux sur le myrcène.

Divers essais préliminaires d'action directe du réactif introduit en totalité ou par fractions dans le myrcène, ont montré que l'oxydation se déclanche brutalement vers 70°, avec production de formaldéhyde. Pour modérer cette allure violente avec coupure de la chaîne, il est préférable d'ajouter progressivement une solution alcoolique d'anhydride sélénieux (0,5 mol.) à l'hydrocarbure (1 mol.) chauffé au bain-marie.

A 637 g. de myrcène chauffé au bain d'eau vers 50°, on ajoute peu à peu une solution de 260 g. d'anhydride sélénieux dans 450 cm³ d'alcool à 95°; l'opération dure environ 2 heures et la température s'élève lentement jusqu'à 80°. Le chauffage est maintenu ensuite pendant une heure à 95-96°. Après refroidissement, le sélénium noir précipité est recueilli, lavé à l'alcool et à l'éther, soit 29 g. contre 185 g. pour une précipitation totale. Une première distillation sous pression d'environ 50 mm. permet d'éliminer l'alcool éthylique et le myrcène, souillé de méthylhepténone, et non transformé; poursuivie sous 1 mm., elle donne trois fractions principales: 10 g. de 35 à 65°, encore un peu de myrcène; 182,5 g. de 65 à 105°, liquide jaune d'or; 90 g. au delà de 105°, liquide rouge qui se décompose à la distillation.

Cette dernière fraction supposée contenir des sélénites d'alcoyle a été diversement traitée dans le but de la purifier: précipitation du sélénium par divers liquides, éther, chloroforme, etc..., on par des réducteurs, SO₂ ou SH₂, saponification par la potasse alcoolique; ces tentatives sont restées infructueuses et l'étude de ces produits n'a pas été poussée plus loin.

La fraction la plus abondante (65-105°/1 mm.) est redistillée sous 18 mm. pour séparer grossièrement les dérivés hydroxylés et les dérivés carbonylés; elle donne principalement deux parties: 69 g. de 105 à 125°, 80 g. de 125 à 145°. Chacune de celles-ci est soumise à une nouvelle rectification et l'on isole ainsi une douzaine de fractions que l'on essaye à l'acétate de semicarbazide. On réunit d'une part celles qui précipitent dans ces conditions et celles qui ne précipitent pas. Une dernière rectification de chacune de ces parties séparées aboutit au résultat final suivant:

	Eb.,	n_D^{19}	D	
Dérivés carboxylés..	113 - 116°	1,500	$D_4^{19} = 0,936$	$D_4^{19} = 0,917$
	116 - 119	1,501		
	119 - 123	1,501		
Dérivés hydroxylés..	123 - 128	1,505	$D_4^{19} = 0,904$	$D_4^{19} = 0,982$
	128 - 132	1,508		
	132 - 140	1,515		
	140 - 145	1,529		

D'autres expériences ont confirmé la même allure des fractionnements: en tête passent des dérivés carbonylés en une dizaine de degrés, sous 11,5 mm. par exemple, de 105 à 115°; au delà, en une vingtaine de degrés, des dérivés hydroxylés, de 123 à 145° sous 17 mm. ou de 116 à 136° sous 10,5 mm.

Dérivés carbonylés et hydroxylés ont le même nombre d'atomes de carbone que le myrcène ainsi que l'on révélé de suite l'analyse d'une semicarbazone pour les premiers, celle d'un ester acétique pour les seconds (voir plus loin).

Recherche des doubles liaisons conjuguées.

Les essais suivants confirment que la structure du myrcène est conservée dans ses produits d'oxydation par l'anhydride sélénieux.

L'indice d'iode montre que quatre atomes d'iode sont fixés par molécule, résultat en accord avec la présence d'un système conjugué : la fixation de deux ou de six atomes correspondrait à des indices respectifs de l'ordre de 167 et de 500.

	Eb.	Trouvé	Calculé
Fraction carbonylée.....	116 - 121°/18,5 mm.	331	338
Fractions hydroxylées...	125 - 128°/19	321	334
	128 - 131°/19	326	334
	131 - 134°/19	318	334

La réaction de Diels et Alder effectuée au moyen de l'anhydride maléique est assez violente : elle aboutit à des résines ou des produits visqueux indistillables, même sous 0,9 mm., et incristallisables dans les solvants usuels. Les essais d'obtention de dérivés cristallisés de ces produits de condensation, soit avec l'acétate de semicarbazide ou la dinitro-2.4-phénylhydrazine pour ceux provenant des dérivés carbonylés, soit avec le chlorure d'allopnanyle pour ceux issus des dérivés hydroxylés, n'ont pas été plus fructueux. Néanmoins, ces essais indiquent la présence certaine du système de liaisons éthyléniques conjuguées.

L'ozonisation des dérivés carbonylés et hydroxylés conduit à des ozonides huileux, jaunes à odeur piquante ; leur décomposition par l'eau fournit en abondance de l'aldéhyde formique.

L'abaissement de la fréquence éthylénique dans les spectres Raman révèle aussi la conjugaison (voir plus loin).

Myrcénal et myrcénones $C_{10}H_{16}O$.

Trois fractions (101-104°, 104-108°, 108-111° sous 9,5 mm.) des laborieuses rectifications indiquées précédemment ont fourni une même semicarbazone F. 168-169° (Bloc Maquenne), qui contient : C 0/0 63,7, H 0/0 8,0, N 0/0 19,7 ; calculé pour $C_{11}H_{17}ON_3$: C 0/0 63,7, H 0/0 8,2, N 0/0 20,2.

Le point de fusion étant voisin de ceux des semicarbazones des citrals *a* (F. 164°) et *b* (F. 171°), nous avons d'abord vérifié que les produits d'oxydation du myrcène par l'oxyde sélénieux n'étaient pas constitués par du citral ; toute tentative de transformation de ces produits en acide citrylidène α -cyanacétique suivant Tiemann (8), a donné des résultats négatifs.

Une *dinitro-2.4-phénylhydrazone* a été obtenue aisément, d'après la technique indiquée par Allen (9), à partir d'une fraction carbonylée, Eb₁₇: 113-116°. Recristallisées deux fois dans l'alcool bouillant, les fines aiguilles rouges obtenues, F. 129°,5-130° (Bloc Maquenne) ont la composition suivante: C 0/0 58,6, H 0/0 5,58, N 0/0 17; calculé pour C₁₆H₁₈O₄N₄: C 0/0 58,2, H 0/0 5,45, N 0/0 17.

Une fraction carbonylée, Eb_{14,5}: 108-113°, oxydée par l'oxyde d'argent, selon la méthode établie par M. Delépine (10), a donné un acide à même nombre d'atomes de carbone que l'aldéhyde initial. Cet acide myrcénique forme un *sel de baryum*, C₂₀H₂₆O₄Ba, contenant d'après l'analyse 28,6 0/0 de métal contre 29,3 exigés par la théorie.

Cette dernière expérience montre bien l'existence du *myrcénal* parmi les dérivés carbonylés étudiés. Toutefois, ceux-ci renferment probablement une ou les deux *myrcénones* issues de l'oxydation des groupes CH₂ du myrcène activés par le voisinage des doubles liaisons: en effet, la décomposition des ozonides fournit, à côté de l'aldéhyde formique, un peu de propanone; la formation de celle-ci ne peut s'expliquer que par la présence, dans la substance ozonisée, du groupe terminal =C(CH₃)₂ qui peut provenir, soit d'une petite quantité de myrcène entraîné au cours des distillations (bien que son point d'ébullition soit très inférieur), soit plus vraisemblablement des myrcénones difficilement séparables du myrcénal par rectification.

Myrcénols C₄₀H₅₆O.

Nous avons facilement obtenu un *ester acétique* d'alcools C₄₀H₅₆O par ébullition à reflux durant 1 h. 30 de 5 g. d'un mélange de dérivés hydroxylés (Eb_{10,5}: 118-131°) avec un excès d'anhydride acétique (13 g.) en présence d'acétate de sodium fondu (0,50 g.); après traitements habituels, la fraction très odorante, Eb₁₂: 120-124°, accuse un indice de saponification de 278, l'indice théorique est 287.

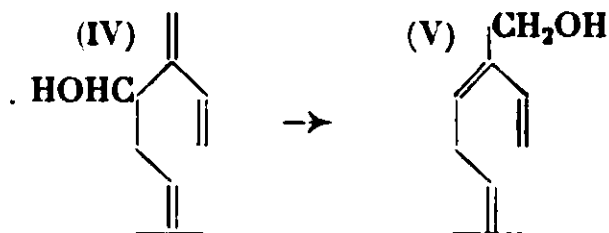
Par contre, à froid ou à chaud, nous n'avons pu réussir à préparer un *ester phénylcarbamique*, par condensation avec l'isocyanate de phényle: on n'isole que de la diphénylurée.

Nous avons tenté avec plus de succès la préparation d'*esters allophaniques*. A un mélange finement broyé de chlorure d'allophanyle (0,82 g.) et de benzène (7 cm³), on ajoute goutte à goutte en remuant une solution de myrcénol (0,47 g.) et de pyridine (0,24); on laisse en contact environ 2 heures et le benzène est séparé par essorage. La masse jaunâtre est traitée par 10 cm³ d'eau pour décomposer le chlorure d'acide en excès et l'on essore après 12 heures: la masse blanche, grenue, est lavée à l'eau chaude, puis séchée dans le vide. La cristallisation est effectuée dans 10 cm³ d'alcool bouillant.

Trois fractions de dérivés hydroxylés distillant sous 19 mm. de 125 à 128°, de 128 à 131°, de 131 à 134° ont fourni le même allophanate F. 110-111° (bloc Maquenne). L'analyse effectuée sur le produit obtenu au moyen de la fraction intermédiaire a donné: C 0/0 58,5; H 0/0 7,41; N 0/0 11,5; calculé pour l'*allophanate de myrcényle*. C₄₇H₅₈O₃N₂: C 0/0 60,5; H 0/0 7,56; N 0/0 11,7.

La présence de *myrcénol primaire* est démontrée par sa transformation en myrcénal. 3,88 g. d'une fraction hydroxylée Eb₁₇ : 125-128° sont oxydés par une solution de 1,6 g. d'anhydride sélénieux dans 5 cm³ d'alcool, ajoutée progressivement. On maintient en ébullition environ 1 h. 30 à 93-95°. Après filtration du sélénium précipité, élimination de l'alcool et rectification sous pression réduite, le liquide distillé (Eb₂₀ : de 111 à 118°, c'est-à-dire dans les limites de passage des dérivés carbonylés) fournit une semicarbazone F. 165-170°. Le mélange d'épreuve a été effectué avec la semicarbazone de la fraction carbonylée Eb_{14,5} : 108-113°, qui a donné l'acide myrcénique par traitement à l'oxyde d'argent (voir plus haut) : cette semicarbazone, aussi bien que le mélange d'épreuve, sont fusibles à 169°.

De même que le myrcénal était souillé de myrcénone, le myrcénol primaire renferme un ou les deux isomères secondaires : dans le produit de l'ozonisation, on caractérise en effet la propanone. Il est également possible que l'alcool secondaire (IV) subisse la trans-



position allyl-propénylique, fournissant un alcool primaire (V) ainsi que Guillemonat a pu l'observer dans des circonstances analogues (communication particulière de l'auteur). D'ailleurs, nous avons isolé une fraction hydroxylée supérieure, Eb₁₇ : 140-145° dont le spectre Raman a été étudié (voir plus loin) : le point d'ébullition observé ne correspond pas à celui d'un alcool secondaire.

Spectres Raman.

De chaque échantillon, il a été fait deux spectres (*), l'un avec le verre GC3 de Schott, qui donne les excitations *e, f, g*, l'autre avec le verre UG3 de Schott qui donne les excitations *q, k, i*, et les raies les plus fortes de l'excitation *e*. Les abréviations sont celles adoptées par Bourguet, Piaux, Guillemonat, M^{lle} Grédy, etc. dans leurs publications.

Une vingtaine de raies des spectres des dérivés sont très voisines des raies du myrcène mis en œuvre : la structure de l'hydrocarbure paraît donc conservée dans les dérivés préparés, l'oxydation se faisant principalement en bout de chaîne ; les transformations chimiques rapportées précédemment confirment cette hypothèse.

Les quatre échantillons étudiés montrent bien les cinq fréquences

(*) MM. Piaux et Guillemonat ont bien voulu se charger de faire les clichés et de les interpréter ; nous les en remercions très cordialement.

Myrcène employé			Fraction carbonylée Eb ₁₇ = 116-119°			Fractions hydroxylées		
						Eb ₁₇ = 123-128°		
						Eb ₁₇ = 140-145°		
							231	f (n)
							273	af (e)
							297	f (e)
							332	f (e)
							375	af (e)
							442	f (e)
							465	f (e)
406	af	(k)						
426	af	(k)						
447	bf	(k)						
505	f	(k)						
536	f	(k)	542	f	(k)	548		(e)
560	f	(k)	560	af	(k)			
							602	bm (e)
							642	f (e)
						678	f	(e)
							665	f (e)
							696	m (e)
757	f	(k)	748	f	(k)		802	f (e)
							830	f (e)
901	m	(ke)	905	af	(ke)	903	bm	(e)
							893	af (e)
							924	af (e)
							964	af (e)
989	f	(k)	952	f	(e)	957	af	(e)
1014	f	(k)	1009	af	(ke)	1007	m	(e)
1059	af	(ke)	1055	f	(ke)	1055	af	(e)
1074	af	(ke)	1093	af	(k)			
1109	af	(ke)				1100	af	(e)
1152	af	(ke)	1154	af	(ke)	1155	m	(e)
1209	af	(e)	1206	baf	(k)	1195	af	(e)
1238	af	(ke)	1243	m	(ke)	1241	baf	(e)
			1277	f	(k)			
1294	F	(kie)	1294	F	(kie)	1295	F	(ke)
1312	af	(ke)						
1335	af	(k)	1336	m	(k)	1334	af	(e)
1350	af	(ke)						
1382	m	(kie)				1385	af	(e)
1422	aF	(kie)	1423	aF	(kie)	1422	aF	(ke)
1452	m	(ke)	1457	bm	(ke)	1455	af	(e)
1634	TF	(kfe)	1637	TF	(kfe)	1635	TF	(gfe)
1675	m	(e)	1685	baF	larg. 22 (e)	1677	baF	(e)
2867	aF	(k)	2859	aF	(k)		2853	aF (k)
2888	aF	(ki)						
2922	bTF	(k)	2920	bF	(k)	2921	bm	(k)
2972	aF	(qk)	2979	m	(k)			
3010	F	(qk)	3010	F	(k)	3007	bm	(k)
3087	aF	(k)	3089	aF	(k)	3090	af	(k)
							3013	aF (k)
							3088	baF (k)

caractéristiques du groupe $-\text{CH}=\text{CH}_2$ signalées par Bourguet et Piaux (11) qui sont ici :

Myrcène..... 1294 - 1422 - 1634 - 3010 - 3087
 Fraction carbonylée..... 1294 - 1423 - 1637 - 3010 - 3089
 1° Fraction hydroxylée... 1295 - 1422 - 1635 - 3007 - 3090
 2° Fraction hydroxylée... 1296 - 1410 - 1639 - 3013 - 3088

au lieu de, par exemple, pour l'Octène : 1296 - 1416 - 1642 - 3001 - 3080.

L'abaissement de la fréquence éthylénique (une seule raie à 1634-1635-1637-1639 au lieu d'une raie à 1642 et une vers 1650) provient de la conjugaison de la double liaison terminale $-\text{CH}=\text{CH}_2$ avec la double liaison $>\text{C}=\text{CH}_2$.

Relativement au spectre du *dérivé carbonyle*, formé principalement de myrcénal, la fréquence 1675-1677 de la double liaison tri-substituée $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ du myrcène et $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})$ de l'alcool a disparu, probablement par suite de la conjugaison entre cette liaison éthylénique et la liaison $\text{C}=\text{O}$ du groupe réducteur $-\text{CHO}$ qui remplace le CH_3 ou le CH_2OH . L'abaissement de fréquence est ici de 38-40 unités ; il est de 24 à 28 unités dans

l'acroléine (1618) comparée au propène (1642) et à l'alcool allylique (1648) [Bourguet (12)]. En outre, la fréquence de la liaison $C=O$ est elle-même abaissée considérablement; de 1720 en moyenne pour les aldéhydes saturés, elle passe à 1685; d'ailleurs la bande large observée correspond bien à ce que l'on obtient d'habitude pour cette liaison.

En ce qui concerne le *second dérivé hydroxylé* ($E_{b_{17}}$: 140-145°, la concordance des raies avec celle du myrcène est moins bonne; notamment, la fréquence des doubles liaisons conjuguées est nettement accrue (5 unités), ce qui laisse penser que l'oxydation a eu lieu en α par rapport à l'une de ces liaisons.

Ces résultats montrent que les produits étudiés sont principalement constitués par du myrcénal pour la fraction $E_{b_{17}}$: 116-117° et du myrcénol (II) pour la fraction $E_{b_{17}}$: 123-128°. La *second* fraction alcoolique $E_{b_{17}}$: 140-145°, fraction qui n'a pas été étudiée plus avant du point de vue chimique, est peut être l'alcool (V) suivant l'hypothèse formulée plus haut, ou encore du myrcène souillé d'un diol du myrcène qui en élèverait le point d'ébullition.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) P. BARBIER, *Bull. Soc. Chim. France*, 1901, 25, 688 et 828.
- (2) POWER et KLEIN, *Pharm. Rundschau*, 1896, 13, 60.
- (3) F. SEMMLER, *Ber.*, 1901, 34, 3128.
- (4) C. ENKLAAR, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1907, 26, 167.
- (5) F. SEMMLER et E. MAYER, *Ber.*, 1911, 44, 2011.
- (6) O. DIELS et K. ALDER, *Ann.*, 1929, 470, 88.
- (7) G. DUPONT et V. DESREUX, *Bull. Soc. Chim., France*, 1937, 4, 422.
- (8) F. TIEMANN, *Ber.*, 1898, 13, 3329.
- (9) C. ALLEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, 52, 2955.
- (10) M. DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim., France*, 1909, 5, 879.
- (11) M. BOURGUEL et L. PIAUX, *Bull. Soc. Chim. France*, 1935, 2, 1958.
- (12) M. BOURGUEL, *C. R. Ac. Sc.*, 1932, 194, 1736.

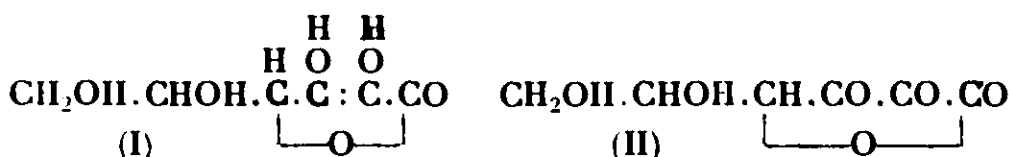
(Faculté de Pharmacie de Paris.)

N° 100. — Oxydation de l'acide *l*-ascorbique en présence d'ammoniac ou d'amines primaires; par Jacques PARROD.

(28.3.1938.)

Une solution aqueuse d'acide *l*-ascorbique et d'ammoniac ou de certaines amines primaires s'oxyde rapidement au contact de l'air, en donnant les oxamides correspondantes.

L'oxydation de l'acide *l*-ascorbique (I) par l'iode, l'acétate cuivreux, la quinone, conduit simplement à l'élimination de deux atomes d'hydrogène; le produit résultant, l'acide déhydro-ascorbique (II) n'a pu jusqu'ici être isolé à l'état cristallisé.



La décomposition de celui-ci ou de l'acide *l*-ascorbique lui-même est profonde sous l'influence d'oxydants plus énergiques : ozone, MnO_4K , hypiodite de sodium, ou même oxygène de l'air en milieu alcalin; on observe alors à côté de l'acide *l*-thréouique, la formation générale d'acide oxalique (I).

Ce sont les diamides correspondant à ce dernier acide que j'ai obtenues en abandonnant au contact de l'air des solutions aqueuses d'acide *l*-ascorbique et d'ammoniac, d'hydrazine, ou d'amines primaires.

La synthèse de la fonction amide au cours d'oxydations a été signalée plusieurs fois (2). En particulier, les travaux de M. Richard Fosse et de ses collaborateurs ont mis en évidence la formation d'urée, de cyanamide, et même d'oxamide (3), lorsque des sucres sont traités par MnO_4K en milieu ammoniacal.

I. Ammoniac.

Dans une fiole conique de 50 cm³, 0,5 g. d'acide *l*-ascorbique sont dissous dans 5 cm³ d'eau, puis on ajoute 5 cm³ d'ammoniaque ($d = 0,92$). Déjà après une heure apparaissent de fines aiguilles, dont la quantité croît peu à peu et n'augmente plus au bout de 48 heures. A ce moment, les cristaux sont essorés et dissous dans le minimum d'eau bouillante. Les aiguilles qui cristallisent par refroidissement, comme d'ailleurs le produit brut, présentent tous les caractères de l'oxamide, $\text{CO}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)$.

Analyse. — Trouvé: C 27,23; H 4,56. — Calculé pour $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$: C 27,27; H 4,57.

La formation de l'oxamide est bien due à une oxydation, car le mélange enfermé dans un tube rempli complètement et bien bouché reste clair.

Le poids d'oxamide recueilli augmente avec la concentration en ammoniac. Le tableau ci-dessous indique les résultats obtenus en suivant la technique qui vient d'être indiquée; seul varie le volume d'ammoniaque, le volume total de la solution reste 10 cm³.

Dans tous les cas, après 48 h. la réaction paraît terminée; les eaux-mères contiennent de petites quantités d'oxalate d'ammonium.

Volumes d'ammoniaque...	0,5 cm ³	1 cm ³	2 cm ³	5 cm ³	10 cm ³
Poids d'oxamide.....	0 g. 003	0 g. 044	0 g. 006	0 g. 135	0 g. 140

Le rendement maximum correspond à 56 mol. d'oxamide à partir de 100 mol. d'acide *l*-ascorbique.

La concentration en ammoniac restant fixe (5 cm³ eau + 5 cm³ ammoniaque), le poids d'oxamide formé varie linéairement avec

la concentration en acide *l*-ascorbique, comme l'indique le tableau suivant :

Poids d'ac. <i>l</i> . ascorbique	0 g. 1	0 g. 2	0 g. 5
Poids d'oxamide.....	0 g. 012	0 g. 042	0 g. 123

II. *Hydrazine ou amines.* (*)

La technique utilisée est la même que dans le cas de l'ammoniaque, en particulier, le poids d'acide *l*-ascorbique reste uniformément 0,5 g. Les précipités cristallisés, essorés et lavés à l'eau, sont suffisamment purs.

Hydrazine. — 10 cm³ d'une solution à 50 0/0. Poids de dihydrazide oxalique obtenu : 0,075 g.

Analyse. — Trouvé : C 20,75; H 5,32. — Calculé pour C₂H₄O₂N₂ : C 20,33; H 5,11.

Méthylamine. — 10 cm³ d'une solution à 33 0/0. Même après plusieurs jours, aucun cristal n'apparaît; la diméthyl-N,N'-oxamide étant un peu soluble dans l'eau, il ne faut pas conclure qu'elle ne s'est pas formée.

Diméthylamine. — 10 cm³ d'une solution à 33 0/0. Mêmes observations que pour la monométhylamine.

Ethylamine. — 10 cm³ d'une solution à 33 0/0. Des cristaux n'apparaissent qu'au bout de 48 h.; après 3 jours, il sont essorés; les eaux-mères n'en laissent plus déposer par la suite.

Poids de diéthyl-N,N'-oxamide obtenu : 0,050 g.

Analyse. — Trouvé : C 50,33; H 8,44. — Calculé pour C₆H₁₂O₂N₂ : C 49,98; H 8,38.

n-butylamine. — 5 cm³ de l'amine anhydre et 5 cm³ d'eau. Déjà après 24 h. les cristaux sont très abondants; on attend encore 24 h. et on filtre.

Poids de di-(*n*-butyl)-N,N'-oxamide obtenu : 0,238 g.

Analyse. — Trouvé : C 60,08; H 10,40. — Calculé pour C₁₀H₂₀O₂N₂ : C 59,96; H 10,06.

Isobutylamine. — 5 cm³ de l'amine anhydre et 5 cm³ d'eau. En quelques heures d'abondantes aiguilles apparaissent.

Poids de di-(isobutyl)-N,N'-oxamide obtenu : 0,210 g.

Analyse. — Trouvé : C 60,04; H 10,35. — Calculé pour C₁₀H₂₀O₂N₂ : C 59,96; H 10,06.

Isoamylamine. — 5 cm³ de l'amine anhydre et 5 cm³ d'eau. En quelques heures, la solution se prend en masse.

Poids de di-(isoamyl)-N,N'-oxamide obtenu : 0,376 g.

Analyses. — Trouvé : C 63,63; H 10,64. — Calculé pour C₁₁H₂₂O₂N₂ : C 63,12; H 10,59.

(*) Les microdosages de C et H ont été faits par M. et M^{me} O. Schwartzkopf.

Cyclohexylamine. — 5 cm³ d'amine anhydre et 5 cm³ d'eau. Après 3 jours, la quantité de dicyclohexyl-N,N'-oxamide précipité sous forme d'aiguilles n'augmente plus.

Poids obtenu 0,034 g.

Analyses. — Trouvé : C 67,69; H 9,55. — Calculé pour C₁₂H₂₂O₂N₂, C 66,63; H 9,58.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Une bibliographie étendue est indiquée dans : Joseph SIVADJIAN, *La Chimie des vitamines et des hormones* (Gauthier-Villars, Paris 1938), p. 65-94.

(2) Des indications complémentaires sont données dans : Jacques PARROT, *Bull. Soc. Chim. France* [5], 1936, 3, 1128; *Ann. Chim.*, 1933, 19, 216-217.

(3) Richard FOSSA, *l'Urée* (Presses universitaires, Paris, 1927.) p. 173.

Institut de Biologie-physico-chimique.
(Laboratoire M. Pierre GIRARD.)

BIBLIOGRAPHIE

Gmelin handbuch der anorganischen chemie; VIII^e édition.

Potassium N° d'ordre 22, 4^e fascicule 26 × 18, pages 805-931. Prix : 15 R. M. Edit. Verlag Chemie G. M. B. H. Berlin 1937.

On trouve dans ce fascicule l'exposé clair de l'ensemble des connaissances sur les composés minéraux du potassium avec le bore et le carbone, y compris les dérivés des acides formique et acétique. Bibliographie arrêtée en août 1937.

Rubidium N° d'ordre 24, un fascicule 26 × 18, pages 1-250. Prix : 31,50 R. M.

Résumé de l'ensemble des travaux publiés sur le rubidium et ses composés minéraux, ainsi que sur ces sels doubles avec l'antimoine, le dissimuth, le lithium, le sodium, le potassium et l'ammonium. Bibliographie arrêtée en août 1937.

Magnésium N° d'ordre 27, 1^{er} fascicule 26 × 18, pages 1-200. Prix : 23,25 R. M.

Ce fascicule donne un résumé de tout ce qui a été publié sur les composés du magnésium avec l'oxygène, l'hydrogène, l'azote, le fluor, le chlore, le brome et l'iode. Bibliographie arrêtée en août 1937.

M. BASSIÈRE.

Organische fällungsmittel in der quantitativen analyse; par W. PRODINGER, 1 vol., 163 p., F. Enke Verlag Stuttgart, 1927 : 15 R. M.

Les réactifs organiques sont utilisés de plus en plus en analyse quantitative ; certains dosages peuvent être effectués avec une plus grande exactitude que par les méthodes classiques et dans un plus court délai ; en outre, leur grande sensibilité permet de séparer des cations par les procédés de microanalyse.

Dans ce livre, contenant 126 références bibliographiques, sont rassemblées les tentatives effectuées dans cette direction. La partie générale comprend l'étude des composés qui forment soit des sels métalliques normaux, soit des complexes, soit enlils des produits d'adsorption. La seconde classe est la plus nombreuse : l'acide quinaldique, la benzoïnoxime, la salicylaldoxime, le cupferron, la thionalide, l' α -nitroso- β -naphthol, l' α -nitro- β -naphthol, la dithizone, etc., fournissent beaucoup de complexes utilisables en analyse. Dans la partie spéciale, l'auteur indique, en suivant le même ordre, la préparation des réactifs, et les techniques à utiliser pour chaque cation et pour les séparations.

Cette monographie, riche de détails expérimentaux, a évidemment sa place marquée dans tous les laboratoires de chimie analytique pure et appliquée ; certains des réactifs organiques étudiés sont déjà entrés dans la pratique courante. R. D.

Méthodes d'analyse des produits sidérurgiques appliquées à l'étalonnage des échantillons-types; par A. LASSIEUR, sous-chef technique du Laboratoire municipal de Paris. Léon Eyrolles, éditeur, Paris, 1938, 1 vol., 116 p., 15 francs.

La collection d'échantillons-types de minerais, de fontes et d'aciers fournie par la Société des Échantillons-types est bien connue des laboratoires d'analyses industrielles, et l'on sait l'empirisme qui préside le plus souvent à l'adoption d'une méthode d'analyse pour ces substances. M. Lassieur, dont la compétence est reconnue, et qui a été chargé depuis 1923 de coordonner les travaux relatifs à la présentation de ces échantillons-types, a tenu à donner dans la présente brochure, les techniques opératoires dont il a pu apprécier la valeur. Les procédés qu'il préconise sont exposés d'une manière particulièrement claire et précise. Ils sont issus des travaux des Laboratoires d'analyses qui ont participé à la création des échantillons-types et dans de nombreux cas, M. Lassieur a été amené à faire lui-même des épreuves de contrôle et des études de mise au point qui ajoutent à la valeur et à l'intérêt de cette publication. Il est hors de doute que ce petit livre sera particulièrement utile dans tous les laboratoires s'occupant de l'analyse des produits sidérurgiques. G. C.

Kurzes Lehrbuch der Enzymologie (Abrégé d'enzymologie); T. BERSIN, 1 vol., 170 p.; Akad. Verlagsges. M. B. H. Leipzig, 1938.

Le manuel de T. Bersin est destiné à présenter, sous une forme simple, concise et aussi objective que possible, la biochimie des enzymes. Il est, suivant l'expression de son auteur, « non pas un guide à travers un musée, mais un conducteur vers la recherche ». Contrairement à ce qui a lieu dans la plupart des ouvrages écrits sur le même sujet, les problèmes posés par l'isolement et la caractérisation des enzymes, sans être négligés, n'occupent pas la plus grande partie du texte ; les questions touchant aux processus enzymatiques du métabolisme et même à leurs applications industrielles ont été également traitées par l'auteur. Le plan de ce manuel est simple et comprend 3 parties : les propriétés générales des enzymes ; l'enzyme considéré comme individu chimique ; l'importance des enzymes dans la respiration, le métabolisme et la nutrition. Chacune de celles-ci est subdivisée en chapitres dans lesquels de nombreux paragraphes délimitent avec précision les sujets successivement décrits. La lecture de l'ouvrage, remarquablement documenté et tenant compte des progrès les plus récents, est de ce fait, suivant le désir exprimé par l'auteur dans sa préface, accessible à tout chercheur non spécialisé.

Cet excellent ouvrage, d'une présentation impeccable, d'une documentation très riche malgré son peu d'étendue dans lequel les idées personnelles et les faits expérimentaux sont juxtaposés très heureusement, comble une regrettable lacune de nos bibliothèques biochimiques.

J. ROCHE.

Physikalische methoden im chemischen laboratorium (les méthodes physiques au laboratoire de chimie). Verlag chemie, Berlin 1937.

Il ne s'agit pas d'un ouvrage d'ensemble, mais de la réunion en volume d'exposés publiés en 1936 et 1937 dans le *Z. angew. Chem.* Voici les sujets traités :

1. Application des méthodes roentgénographiques aux problèmes chimiques, par R. BRILL et F. HALLER.

2. Ultra-sons et chimie, par G. SCHMID.

3. L'analyse chromatographique et ses applications, par G. HESSE.

4. Chromatographie inorganique I, par G. M. SCHWAB et K. JOCKERS.

5. Chromatographie inorganique II, par G. M. SCHWAB et G. DAHLER.

6. L'effet Raman et ses applications en Chimie organique II, par A. DADIBN (cf. dans *Z. angew. Chem.*, 1930).

7. L'évaluation de la perte diélectrique, méthode de recherches physico-chimiques, par L. ROHDE, P. WULFF et H. SCHWINDT.

8. Nouvelle méthode — applicable en microtechnique — d'analyse quantitative par émission spectrale, par G. SCHEIBE et A. RIVAS.

9. Contribution à l'étude de l'analyse spectrale quantitative, par E. BADUM et K. LEILICH.

10. Possibilités d'emploi au laboratoire de la méthode polarographique, par A. WINKEL et G. PROSKE.

11. L'emploi du polarographe, dans les laboratoires sidérurgi-

ques, pour le dosage simultané du cuivre, du nickel et du cobalt dans les aciers, par G. MAASSEN.

12. Spectrophotométrie photoélectrique, par G. KERTON.

13. Colorimétrie des solutions colloïdales, par JUZA et R. LANGHEIM.

Ces exposés ont été analysés en leur temps dans la documentation du *Bulletin*. On notera simplement l'intérêt particulier qu'ils présentent pour les analystes : seuls les chapitres 1, 2, 7 et 12 ne contiennent pas d'applications analytiques directes.

J. GUÉRON.

Recherches théoriques et expérimentales sur la métallurgie thermique du zinc, DONY-HÉNAULT O. et DECROLY C. Un vol. 16 × 24 de 269 pages, 63 fig., 2 hors-texte. Prix 75 francs belges ou 3 dollars. Edit. Thone G., Liège, 1938.

Recueil d'expériences de laboratoire et semi-industrielles concernant la fabrication du zinc par le procédé liégeois où est considérée l'influence d'un grand nombre de facteurs : température, constitution du four, circulation des gaz, etc..., ainsi que les problèmes de l'obtention du zinc à l'état liquide sous basse et haute pressions.

On trouvera également quelques indications sur la théorie des phénomènes physico-chimiques qui fait intervenir la réduction de OZn .

M. RASSIÈRE.

Einführung in die quantenchemie (Introduction à la chimie quantique), par H. HELLMANN, 350 pp., F. Deuticke, Leipzig et Vienne, éditeur.

Table des matières : La théorie statistique. — L'appareil mathématique de la théorie quantique. — Les atomes libres. — Les schémas de valence en chimie. — Les forces de van der Waals. — Fondements de la théorie des perturbations des systèmes à plusieurs électrons. — La théorie de la valence chimique en tant que problème à multiples électrons. — Les forces d'échange entre molécules et atomes en mouvement. — Appendice mathématique.

Dans son avant-propos l'auteur indique qu'il a volontairement éliminé de son texte les sujets de chimie quantique déjà traités dans des livres classiques, comme les spectres moléculaires, les variétés para et ortho de l'hydrogène, etc... Il signale que ce livre correspond à un enseignement universitaire préliminaire au cours de Chimie Physique (Université Russe). Par suite le texte comporte des calculs détaillés, impliquant seulement, chez le lecteur, la connaissance du calcul infinitésimal classique ; pour la même raison les notations sont unifiées dans tout le cours de l'ouvrage. Chaque chapitre est complété par une liste bibliographique qui rassemble d'une part les exposés généraux, d'autre part les mémoires originaux importants dont la référence est suivie d'une brève indication sur leur contenu.

J. GUÉRON.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 8 AVRIL 1938.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

ASSEMBLÉE GÉNÉRALE.

L'Assemblée générale approuve à l'unanimité les comptes de 1937, et le budget prévisionnel pour 1938.

ASSEMBLÉE ORDINAIRE.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres de la Société :

MM. HERVIEUX, KADRINOFF, BESSON, D. BERTRAND, FOUCHIER, LEROUX, NANCY, TAVERNIER, AGRON, BERGEAUD, BOUISSON, GALLON, LARZILLIÈRE et l'INSTITUT EIZKMAN.

Sont présentés pour être nommés Membres :

MM. HERMAN (Jean), Docteur ès sciences, professeur, 13, rue de Toul, Lille (Nord), présenté par MM. LIÉVIN et PUCHE.

VAGANAY (Jean), Ingénieur-chimiste, Vert-le-Petit (Seine-et-Oise), présenté par MM. CHAPAS et GUILLERMET.

VANGHELÔVICI (Dr Mihail), chef de travaux au Laboratoire de Chimie organique, de l'Université de Bucarest, Spl. Independentei 89, Bucarest (Roumanie), présenté par MM. MAXIM et MAVRODIN.

LAURENT (Pierre), assistant à la Faculté des Sciences de Strasbourg, présenté par MM. KIRRMANN et CHRÉTIEN.

M. AMIEL expose *Les théories des réactions à chaînes et leur application à la combustion lente du benzène.*

L'auteur fait un court historique du développement des théories de la cinétique chimique et des difficultés auxquelles elles se sont heurtées ; il analyse ensuite les notions fondamentales de la théorie de Semenoff sur les réactions à chaînes et en fait l'application à la combustion lente du benzène. Un mémoire paraîtra dans le *Bulletin*.

M. DELÉPINE communique sur l'*Action spéciale du nickel catalytique lors de l'hydrogénation de la méthyl-2 amino-4 cyano-5 pyrimidine.*

Pour compléter la communication du 22 janvier, M. Delépine expose les expériences effectuées en vue d'élucider le mécanisme

de la formation d'un complexe de nickel observé au cours de l'hydrogénation de la méthyl-2 amino-4 cyano-5 pyrimidine. Il montre que le nickel seul en présence de l'aldéhyde méthyl-2 amino-4 méthylal-5 pyrimidine et de l'ammoniaque donne précisément naissance au complexe, en dehors de l'hydrogénation. Il se forme, en plus, l'alcool correspondant. Ensuite faisant l'hydrogénation du dérivé cyané en présence d'un sel de nickel, il constate, conformément aux prévisions, qu'on obtient abondamment le complexe aldéhydique.

Un mémoire sera prochainement confié au *Bulletin*.

Des recherches en cours semblent montrer que les réactions précédentes existent pour d'autres composés voisins : *o*-amino-aldéhydes, dérivée *o*-amino-cyanés, *o*-hydroxy-aldéhydes et vraisemblablement dérivés *o*-hydroxy-cyanés.

M. PIGANIOL, en son nom et celui de M. G. DUPONT, fait un exposé intitulé *Sur la catalyse par les métaux divisés et préparés à basse température*.

Le Nickel-Raney a attiré l'attention des chimistes sur la grande activité des catalyseurs préparés à basse température.

Les auteurs ont été conduits à rechercher :

1° Si ces résultats pouvaient être généralisés à d'autres métaux et à d'autres moyens de préparation de ces métaux à basse température ;

2° Si l'activité observée était liée à un état colloïdal ou, au contraire à un état cristallin déterminé.

Ce sont les résultats obtenus qui seront exposés.

En ce qui concerne le dernier point, il est à remarquer que tous les métaux actifs appartiennent au même système ; ils sont très actifs à l'état cristallin, l'activité allant en croissant avec l'état de division.

Mais on a pu constater que pour Ni et Co, l'activité est encore plus grande avec les métaux amorphes obtenus par réduction des chlorures à l'aide d'un magnésien, mais dans ce cas l'activité du métal est très éphémère, tandis que celle du métal cristallisé est, à l'abri des poisons, remarquablement constante.

M. HUBERT, en son nom et celui de M. R. DELABY, communique *Sur l'indice de brome des nitriles éthyléniques*.

Application de la méthode de Heim, expérimentée par cet auteur sur le seul nitrile vinylacétique, à ses homologues supérieurs : la vitesse d'addition est alors bien moindre, elle varie en sens inverse du poids moléculaire du nitrile.

Etude de l'influence de quelques facteurs de la réaction en vue d'une fixation intégrale du brome sur l'heptène-3 nitrile-1.

La réaction est encore moins rapide avec les nitriles de formule $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHR}-\text{CN}$.

SÉANCE DU VENDREDI 13 MAI 1938.

Présidence de M. DELÉPINE, ancien Président.

Sont nommés membres de la Société :

MM. HERMAN, VAGANAY, VAUGHÉLOVICI et LAURENT.

Sont présentés pour être nommés membres :

MM. BERGIER (Albert), GENET (Albert), SCHUMANN-LECLERC (Albert), ingénieurs-chimistes, à la Société d'électro-chimie et électro-métallurgie d'Ugine; présentés par MM. PAINVIN et JOLIBOIS.

M. JACOB (René, Louis), ingénieur-chimiste, 37, avenue de la Gare à Saint-Ouen (Seine); présenté par MM. GALL et KARL.

M. CONSTANS (Robert), ingénieur-chimiste, 95, boulevard Saint-Michel, Paris (5^e); présenté par MM. KRAVZOFF et DELABY.

M. PEDRON (Adrien), pharmacien, 20, rue de la Sorbonne, Paris (5^e); présenté par M^{lle} Jeanne LÉVY et M. CONDUCHÉ.

M. CHIVOR (R.), pharmacien, ancien élève de l'Ecole Polytechnique et de l'Ecole des Mines de Paris, 38, rue Boileau, Paris (16^e); présenté par MM. FABRE et DELABY.

M. VIGNERON (Maurice), pharmacien, licencié ès sciences physiques, 54, quai de Béthune, Paris (4^e); présenté par MM. DELABY et CHARONNAT.

Le pli cacheté n° 751, a été déposé le 21 avril 1938, par M. R. ESCOUROU.

La Société a reçu la thèse de doctorat ès sciences, de M. P. CHOVIN, *Recherches sur le colorant de Pechmann*, Paris, 1938 et la thèse de doctorat de l'Université de Paris de M. Yves DUNANT, *Polyols à fonctions alcooliques primaires et aminoalcools correspondants*.

Le PRÉSIDENT donne la parole à M. le Chanoine PALFRAY qui présente un livre dans les termes suivants :

« Je suis chargé de présenter à la Société Chimique de France, un numéro spécial de la Revue publiée sous le nom de *Science et Industrie*.

Ce numéro est consacré à la *Technique des Industries Chimiques*. Plus qu'un numéro de revue, c'est un véritable volume de 209 pages, à grand format, où le texte, dû aux spécialistes les plus qualifiés, est enrichi de très nombreux graphiques et photographies.

En 39 articles, c'est un tour d'horizon complet à travers les industries chimiques spécialement à l'ordre du jour, tant minérales qu'organiques; depuis les gros acides ou les métaux légers, jusqu'aux matières colorantes, aux produits pharmaceutiques et aux parfums.

La présentation est parfaite, et digne du texte, grâce au choix du format aussi bien que du papier, qui met en valeur les reproductions photographiques et leur conserve toute leur signification documentaire.

A notre sens, l'ensemble constitue tout à la fois un monument scientifique et technique et une véritable œuvre d'art, qui fait honneur à la production française et aux dirigeants responsables de *Science et Industrie*. »

M. WILLEMART, en son nom et celui de M. DELÉPINE, expose le *dédoublé optique de l'acide époxy-2,6 heptène-3 carboxylique-8*.

Cet acide, possédant deux atomes de carbone asymétrique, doit pouvoir être dédoublé. Des essais avec la quinine ont conduit à des résultats certains, quant au dédoublé, mais médiocres quant à la grandeur du pouvoir rotatoire des antipodes. On réussit mieux avec les éphédrines.

M. GELOSO, en son nom et celui de M. P. DESCHAMPS, communique sur le *dépôt électrolytique du cuivre en présence de sels de fer. Etude du mécanisme*. Puis en son nom propre sur le *dosage électrolytique du cuivre en présence de sels complexes (méthodes des complexes)*.

L'électro-analyse rapide du cuivre conduit, en présence de sels ferriques, à des résultats peu concordants. Deux phénomènes se produisent simultanément : un dépôt de cuivre; la dissolution de ce métal grâce à la présence des ions ferriques. En traçant les courbes potentiel-courant on constate l'existence de trois ondes successives : la première est due à la réduction du fer; la seconde au dépôt de cuivre; la dernière au dégagement d'hydrogène. La température, l'agitation font varier la hauteur de l'onde de réduction. Enfin, la vitesse de dissolution du cuivre augmente avec la concentration des ions ferriques. Elle est accélérée par la présence d'acide nitrique; les ions ferreux catalysent cette dissolution.

Pour éviter l'action perturbante des ions ferriques au cours de l'électro-analyse rapide du cuivre, l'auteur propose d'engager le fer dans un complexe stable. Le fluorure de potassium convient particulièrement bien à cet effet. La solution doit être peu acide et le potentiel de dépôt contrôlé par crainte de surcharges.

M. VALENSI, au nom de M^{me} D. MARKOWSKA et au sien, fait un exposé intitulé *Vitesse de neutralisation de l'acide benzoïque solide par l'ammoniac gazeux*.

L'action d'un réactif sur un corps solide, avec formation d'une phase solide nouvelle, obéit en général à deux lois bien distinctes, suivant que le composé engendré occupe un volume inférieur ou supérieur au corps solide disparu. Dans le premier cas, il se forme une couche poreuse, non protectrice, et la vitesse du phénomène

s'identifie à celle de la réaction proprement dite. Elle demeure constante à surface et concentration invariables; la quantité transformée est simplement proportionnelle au temps. Dans le second cas, il se forme une couche compacte, peu perméable au réactif, et la vitesse du phénomène s'identifie *le plus souvent* à une vitesse de diffusion : à surface et concentration invariables, elle diminue quand l'épaisseur du produit augmente; la quantité transformée est proportionnelle à la racine carrée du temps.

Ceci suppose évidemment que la durée de la réaction est négligeable devant celle de la diffusion. Cependant, dans quelques cas spéciaux, il a fallu admettre que ces deux étapes de la transformation globale ont des vitesses de même ordre, ce qui complique la loi du phénomène. Tel est précisément celui du système NH_3 (gaz)- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ (sol) : l'absorption, d'abord proportionnelle au temps, se ralentit quand l'épaisseur devient notable; elle obéit à une loi parabolique comprenant un terme du 1^{er} degré, caractéristique de la réaction, et un terme du 2^e degré, caractéristique de la diffusion. L'influence de la température est faible, et son coefficient d'ailleurs négatif entre 0 et 30° C. Des difficultés ont été rencontrées pour obtenir une bonne reproductibilité, des traces d'humidité modifiant sensiblement les résultats.

Société chimique de France. — Section de Toulouse.

SÉANCE DU 22 JANVIER 1938.

Présidence de M. MIGNONAC, président.

Notre section a été cruellement éprouvée pendant ces vacances par la perte de notre collègue le professeur VALDIGUIÉ, de la Faculté de Médecine et de Pharmacie.

Le professeur VALDIGUIÉ était très connu de vous tous. C'est à la Faculté des Sciences et à la Faculté de Pharmacie de l'Université de Toulouse qu'il a conquis ses grades, c'est également dans ces deux Facultés qu'il a poursuivi toute sa carrière.

Successivement, pharmacien, licencié ès sciences, chef des travaux à la Station Agronomique de la Faculté des Sciences, professeur en chef des Hôpitaux de Toulouse, docteur en médecine, professeur agrégé, puis professeur sans chaire à la Faculté de Médecine et de Pharmacie. Notre collègue venait d'être nommé professeur titulaire.

Albert VALDIGUIÉ, excellent chimiste et chercheur perspicace n'a jamais négligé, malgré de nombreuses occupations les recherches de laboratoire. Son activité s'est surtout exercée en chimie analytique, en chimie biologique et en chimie pathologique.

Au cours de ses travaux sur l'analyse des sols, des eaux miné-

raies, des produits agricoles, biologiques ou pharmaceutiques, Albert VALDIGUIÉ a fait connaître de nouvelles et intéressantes réactions permettant de caractériser le cuivre, le formol, les phénols, certains alcaloïdes, l'antipyrine et le pyramidon. En chimie pathologique, il a étudié l'action des oxydants sur l'urine, la perméabilité rénale, l'application des dérivés arsenicaux en thérapeutique. Mais c'est en chimie biologique qu'il a réalisé son œuvre la plus importante en provoquant avec les sels de cuivre des phénomènes d'oxydations comparables à ceux que déterminent les diastases oxydantes, et en reproduisant au moyen des sels d'uranium des oxydo-réductions analogues à celles réalisées par Abelous et Aloy avec des diastases oxydoréductrices « les oxydodridases ».

On sait toute l'importance prise de nos jours par l'étude des phénomènes d'oxydoréductions. Abelous, Aloy, Valdiguié se sont trouvés parmi les premiers pour ouvrir cette nouvelle voie à la recherche.

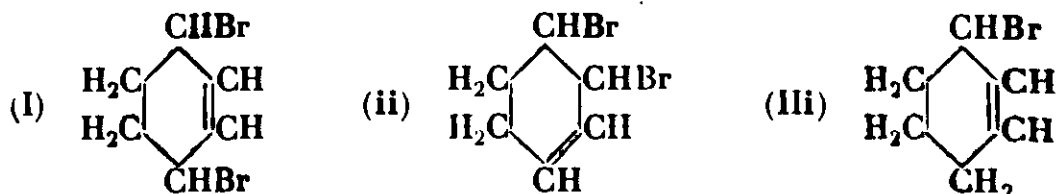
Nous avons souvent demandé à notre regretté collègue de présider la Section Toulousaine de la Société Chimique. Il devait nous satisfaire dès qu'il serait quelque peu libéré dans ses occupations. Malheureusement, notre désir n'a pu se réaliser, nous le regrettons unanimement et nous prions notre jeune collègue M. Paul VALDIGUIÉ, fils de M. Albert VALDIGUIÉ, de recevoir l'expression de la très grande sympathie des membres de la Section Toulousaine de la Société Chimique de France.

*Sur le bibromure stable du cyclohexadiène-1.3
et sur le mono-époxyde de ce carbure.*

M. P. BEDOS, en son nom et au nom de M. A. RUYER, expose les principaux résultats de leurs recherches sur le bibromure stable du cyclohexadiène-1.3 et sur le mono-époxyde de ce carbure.

La bromuration du cyclohexadiène-1.3 à -15° , dans le chloroforme ou dans l'hexane, engendre initialement un mélange de deux bibromures, l'un liquide et l'autre solide F. 68° , qui s'isomérisent ensuite en donnant le bibromure stable F. 108° (Farmer et Scott, *J. Chem. Soc.*, 1929, 1, 172).

On attribue généralement à ce bibromure stable (F. 108°) la structure d'un dibromo-1.4-cyclohexène- Δ_2 (I), mais l'argument classique tiré de la non fixation du brome perd beaucoup de sa valeur du fait que les trois bibromures issus du cyclohexadiène-1.3 présentent la même anomalie. D'ailleurs, l'étude du bromo-1-cyclohexène- Δ_2 (III) montre bien qu'un seul atome de brome en α de la double liaison peut rendre anormale l'action du brome :

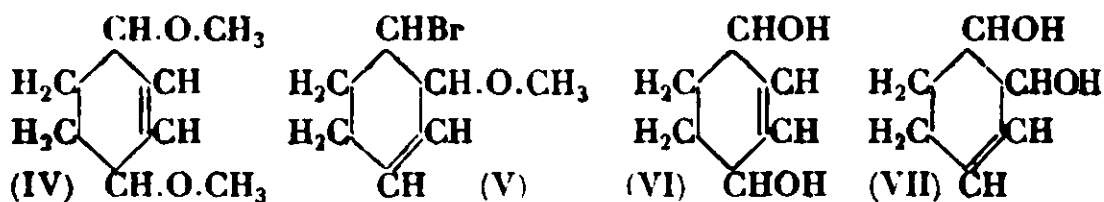


Ce bibromure F. 108° est caractérisé par l'inertie chimique de sa double liaison. D'après les travaux de Farmer et Scott (*loc. cit.*)

elle résiste à l'oxydation (permanganate, acide chromique, ozone); en outre elle ne fixe ni le brome, ni l'oxygène de l'acide perbenzoïque en solution étherée, ni l'hydrogène en présence de platine.

Par contre ses atomes de brome jouissent d'une aptitude exceptionnelle à la substitution par alcoololyse ou par hydrolyse. L'action de l'alcool méthylique vers 85°, en présence de bicarbonate de sodium, engendre un liquide Eb₁₂: 78-83° (Br 0/0 = 18; -O.CH₃ 0/0 = 29 environ) constitué vraisemblablement par un mélange de diméthoxy-1.4-cyclohexène-Δ₂ (IV) et de bromo-1-méthoxy-2-cyclohexène-Δ₃ (V), dont le brome, en β de la double liaison, ne jouit plus de la même mobilité.

L'hydrolyse du bibromure F. 108° donne naissance à des mélanges de glycols éthyléniques isomères dont les proportions varient avec la nature du milieu hydrolysant (soude à 10 0/0, eau seule devenant acide progressivement, solution de bicarbonate de sodium): cyclohexène-Δ₃-diol-1.2 trans (VII), cyclohexène-Δ₃-diol-1.2 cis (VII), cyclohexène-Δ₂-diol-1.4 cis (VI). L'obtention de ces trois glycols à partir du même bibromure F. 108° met en évidence une isomérisation partielle pendant la substitution des atomes de brome:



De même, dans le mono-époxyde du cyclohexadiène-1.3 (formule VIII ou IX), le caractère de la double liaison est nettement affaibli vis-à-vis du brome; mais ce corps fixe lentement un deuxième atome d'oxygène sous l'action de l'acide perbenzoïque et engendre ainsi un diépoxy-cyclohexane. D'autre part, les propriétés du cycle oxydique sont exaltées, et en particulier son hydratation est fortement exothermique: sa chaleur moléculaire d'hydratation (eau pure) est voisine de 15 grandes calories.



Quel que soit le mode d'obtention de cet époxyde, même préparé à partir du dibromure stable du cyclohexadiène-1.3 (F. 108°), composé bien défini (transformation en acéto-bromhydrine par l'acétate d'argent et action de la potasse sur celle-ci), son hydratation, effectuée à 0°, par l'eau pure, engendre constamment un mélange de cyclohexène-Δ₃-diol-1.2 trans (VII) (plus de 90 0/0) et de cyclohexène-Δ₂-diol-1.4 trans (VI).

D'autre part, la transformation de l'époxyde en bibromure, par action de Br₃P au sein de l'éther anhydre, engendre initialement un mélange de bibromures isomères, l'un liquide, l'autre solide

(F. 108°), et la proportion de ce dernier augmente ensuite de jour en jour par isomérisation du bibromure liquide instable.

En résumé, le bibromure stable (F. 108°) et le mono-époxyde dérivés du cyclohexadiène-1.3 renferment une double liaison dont le caractère chimique est nettement affaibli; cependant, celle-ci fournit dans les spectres Raman une raie de fréquence normale. Par contre, les atomes de brome jouissent d'une mobilité exceptionnelle et la fonction époxyde est douée d'une réactivité fortement exaltée; mais, dans les réactions intéressant ces groupements, on constate des isomérisations partielles, la structure primitive (1.2- Δ_3 ou 1.4- Δ_2) n'étant pas respectée intégralement.

Cet ensemble de faits rend assez délicat le choix définitif entre les deux structures théoriquement prévues pour ces dérivés de semi-saturation du cyclohexadiène-1.3 (I ou II; VIII ou IX).

Sur le spectre d'absorption U.-V. de la vératrine officinale.

Au nom de M. MAURY et au sien, M. BRUSTIER communique les résultats actuels de cette étude.

La vératrine, alcaloïde retiré de certaines colchiacées, est représentée par une formule de constitution qui n'est pas étudiée; elle existe sous deux formes différentes: la vératrine α , cristallisée, ester tiglique de la cérine, et la vératrine β , amorphe, ester vératrique de la même base. La constitution de la cérine est inconnue. La vératrine officinale est un mélange des deux alcaloïdes. Le produit examiné est la vératrine officinale du codex français de 1908. Il donne les réactions colorées indiquées comme caractéristiques de la vératrine officinale.

Nous avons étudié son absorption ultra-violette, en utilisant une solution alcoolique N/1000. Le spectre d'absorption est caractérisé par deux bandes:

- I. — Maximum à $\lambda = 2950$, $\epsilon = 1800$;
Minimum à $\lambda = 2800$, $\epsilon = 1100$;
Largeur: 2860 à 2990, $\epsilon = 1426$.
- II. — Maximum à $\lambda = 2610$, $\epsilon = 3200$;
Minimum à $\lambda = 2440$, $\epsilon = 1700$;
Largeur: 2530 à 2690, $\epsilon = 2515$.

Pour interpréter ce spectre, nous l'avons comparé à ceux, précédemment établis qualitativement, de la vératrine cristallisée, de la vératrine amorphe et de l'acide vératrique. Cet acide produit deux bandes d'absorption: l'une située entre 3009 et 2840, l'autre entre 2749 et 2058 (Dobbie et Pander). La vératrine cristallisée absorbe entre 3171 et 2857, d'une part, entre 2831 et 2424, d'autre part; (Hartley). La vératrine amorphe ou supposée telle, examinée aussi par Hartley ne produit qu'une seule bande située entre 3034 et 2848, position de la 1^{re} bande de l'acide vératrique.

Nous constatons que les bandes du spectre de la vératrine officinale occupent des positions intermédiaires dans les limites des

bandes de l'acide vératrique. Rien d'étonnant puisque la vératrine officinale est un mélange de vératrine cristallisée et de vératrine amorphe et que celle-ci est un ester de l'acide vératrique.

C'est donc l'acide vératrique qui détermine la forme du spectre d'absorption de la vératrine officinale et l'on peut conclure que, dans la vératrine officinale examinée, c'est la vératrine amorphe qui domine.

Or, le spectre de l'acide vératrique, en se rapportant aux observations faites par V. Henri et P. Steiner dans des cas comparables, dérivé de celui du benzène, ainsi que l'on peut le prévoir puisque cet acide est constitué par un noyau benzénique.

Par conséquent l'absorption de la vératrine officinale examinée est conditionnée par l'action de la molécule du benzène.

Cette observation est à rapprocher des constatations de V. Henri au sujet des spectres des alcaloïdes du groupe de l'atropine dont les formes sont aussi déterminées par le noyau benzénique.

Il est, en outre, intéressant de remarquer que les alcaloïdes du groupe de l'atropine et ceux constituant la vératrine officinale, présentant des spectres d'absorption comparables, donnent aussi la réaction de Vitali. La pseudo-vératrine, ester de l'acide vératrique, donne aussi cette réaction. Il y pourrait donc y avoir lieu, constatant une relation vraisemblable entre le spectre d'absorption d'une substance et sa propriété de donner la réaction de Vitali, qui est due à l'existence d'un groupe C_6H_5-CH- dans une molécule, d'étudier de nouveau le mécanisme de cette réaction.

Quoi qu'il en soit, les recherches ci-dessus exposées ne peuvent encore permettre de conclusions précises concernant le rattachement des vératrines à un noyau moléculaire fondamental, les études chimique et spectrographique de la cérine étant indispensables pour cela. Nous nous proposons de les effectuer.

Société chimique de France. — Section de Bordeaux

SÉANCE DU 5 MARS 1938.

Présidence de M. LABAT, Président.

Sur les phénomènes de réduction dans les vins;
par M. J. RIBÉREAU-GAYON.

Des vins blancs additionnés de colorants d'oxydo-réduction ont été chauffés à l'abri de l'air à 100° pendant 3 heures. Le bleu de méthylène était toujours réduit, le violet de crésyle en aucun cas. Entre ces deux colorants les potassium indigo tétra-tri et disulfonate et le bleu de Nil étaient partiellement réduits, plus ou moins suivant les vins, le premier souvent complètement, le dernier sou-

vent pas du tout. Il s'agit bien d'un équilibre, car la fraction décolorée était indépendante de la quantité de colorant ajouté (jusqu'à une certaine limite bien entendu). On peut aussi ajouter le colorant exactement réduit par l'hydrosulfite dans le vin préalablement chauffé.

La fraction réduite d'un colorant donné était très variable suivant les vins ; elle augmentait avec la teneur en sulfite, mais était encore très variable pour une même teneur en sulfite, également pour une même teneur en tanin et un même p_H .

D'autre part, on a titré dans ces vins, conformément aux indications données par M. Genevois, les substances oxydables par l'iode et par le 2.6-dichlorophénol indophénol, en présence de formol, qui bloque SO_2 ; on a constaté en outre que pour éviter de titrer le fer II et le tanin, il suffit d'acidifier et de titrer rapidement. (Le fer II est dans les vins au p_H normal oxydé rapidement par l'iode, de même dans une solution citrique à p_H 3,2, mais pas dans une solution tartrique au même p_H .)

La teneur des vins en substances oxydables dans ces conditions s'est trouvée exactement en relation avec le pourcentage de colorant réduit à 100°. En général, les vins vieux étaient, aux deux points de vues envisagés, beaucoup plus réducteurs que les vins nouveaux ; leur teneur en substances oxydables par l'iode ou par le dichlorophénol était de l'ordre de 0,32 microéquivalent par litre, au lieu de 0,15.

En ajoutant à des vins blancs de la cystéine ou de l'acide ascorbique (100 mg. par litre) le pourcentage de décoloration à 100° était augmenté ; le violet de crésyle lui-même était parfois légèrement décoloré.

A 25°, le bleu de méthylène était complètement décoloré en quelques semaines, le bleu de Nil ne l'était pas du tout en 3 mois. Dans un bocal fermé contenant du pyrogallate, des vins non sulfités additionnés de potassium indigo tétrasulfonate se décoloraient plus vite et plus complètement dans des flacons maintenus ouverts que dans des flacons pleins et bouchés à l'émeri. (L'emploi des colorants constitue une technique excellente pour l'étude des systèmes d'obturation, tels que le liège).

L'étude de ces phénomènes n'est pas sans importance parce qu'il ne paraît pas possible aujourd'hui de douter que le « bouquet » des vins vieux est dû à des substances très oxydables qui ne possèdent leur odeur agréable que sous leur forme réduite.

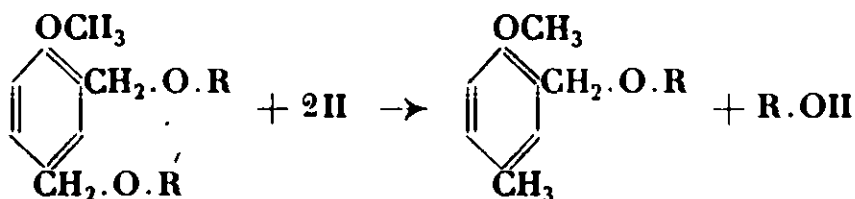
Hydrogénation des di-éthers-oxydes du diméthylol-2.4-anisol ;

par Maurice ANGLADE.

L. BERT et M. ANGLADE (*C. R.*, 1929, 189, 645) ont montré que l'hydrogène naissant, obtenu par action du sodium sur l'alcool, coupe la fonction éther-oxyde des oxydes d'alcoyle et de cinnamyle en donnant un carbure et un alcool, la fonction alcool se portant sur le radical alcoyle. J. Ducasse a trouvé que le résultat

restait le même si le radical cinnamyle était remplacé par le radical benzyle. (J. Ducasse, Thèse, Paris, 1937, p. 24.)

Cette réaction effectuée avec les di-éthers-oxydes du diméthylol-2.4-anisol montre que la fonction en para par rapport au groupement éther-oxyde phénolique est d'abord coupée; on obtient un corps possédant encore la fonction éther-oxyde benzylique :



En utilisant un atome de sodium pour 0,25 mol. de di-éther-oxyde on n'hydrogène qu'une des fonctions éther-oxyde et on récupère du di-éther-oxyde non transformé. L'hydrogénation est d'autant plus difficile que le radical alcoylé est plus compliqué.

Les di-éthers-oxydes méthylique, éthylique, propylique, butylique et isoamylique ont donné :

Le méthoxy-2 méthyl-5 (α -méthyloxy)-toluène : Eb₁₆ : 120-121°; $n_D^{25} = 1,5160$; $d_4^{25} = 1,025$.

Le méthoxy-2 méthyl-5 (α -éthyloxy)-toluène : Eb₁₅ : 127-128°; $n_D^{25} = 1,5079$; $d_4^{25} = 1,0035$.

Le méthoxy-2 méthyl-5 (α -propyloxy)-toluène : Eb₁₅ : 144-145°; $n_D^{25} = 1,5033$; $d_4^{25} = 0,9869$.

Le méthoxy-2 méthyl-5 (α -butyloxy)-toluène : Eb₁₄ : 149-150°; $n_D^{25} = 1,5002$; $d_4^{25} = 0,9739$.

Le méthoxy-2 méthyl-5 (α -isoamyloxy)-toluène : Eb₁₄ : 166-168°; $n_D^{25} = 1,4950$; $d_4^{25} = 0,9600$.

Les quatre premiers corps ont été préparés par J. Ducasse (Thèse, Paris, 1937) par action du méthoxy-2 méthyl-5 α -chloro-toluène sur les alcoolates correspondants.

Société Chimique de France. — Section de Strasbourg-Mulhouse.

SÉANCE DU 23 MARS 1938.

Présidence de M. KIRRMANN, président.

Pyridine-phénol en solution organique.

Emploi du pouvoir inducteur spécifique.

M. LAURENT avait déjà étudié des réactions entre acides et bases organiques en solution organique par la mesure du pouvoir inducteur spécifique (p. i. s.). Dans un grand nombre de couples considérés le diagramme est représenté par des tronçons rectilignes.

Dans un cas plus récent, l'auteur observe un phénomène très différent. Les mélanges de solutions équimoléculaires de phénol et de pyridine (solvant benzène) donnent un diagramme particulier : la variation du p. i. s. est représentée par une courbe continue présentant un maximum assez mal défini quand on passe de la solution de phénol pure à la solution de pyridine. La courbe des écarts donne des résultats analogues, mais l'abscisse du maximum se déplace vers les solutions plus riches en phénol quand le titre commun aux deux solutions primitives augmente.

L'hypothèse d'une dissociation du phénate de pyridine, qui pouvait paraître vraisemblable lors d'un premier examen doit être écartée. En effet, des travaux antérieurs (Ratcher et Skirrow) portant sur les solutions benzéniques mixtes de phénol et de pyridine montrent qu'aux concentrations utilisées (0,5-1-1,5 mol. g./l.) la dissociation n'intervient plus.

Les phénomènes observés peuvent s'expliquer par la formation d'un composé d'addition entre le phénate de pyridine et le phénol, la réaction d'équilibre suivante :



se superposant à la formation du phénate de pyridine.

L'analyse thermique du système phénol-pyridine faite par deux auteurs différents (Bramley, Hatcher et Skirrow) caractérise l'existence de deux combinaisons $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ et $2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, toutes deux à fusion congruente.

Il semble donc bien que les phénomènes observés soient attribuables à l'existence d'un composé plus riche en phénol que le phénate 1/1, dissocié en phénate et en phénol.

L'étude de la variation du p. i. s. ? maximum des mélanges en fonction de la concentration commune aux deux solutions primitives montre que cette variation n'est pas linéaire ; le p. i. s. est toujours plus petit. Cette particularité s'explique par une association de dipôles qui, comme on le sait croît avec la concentration.

L'étude des solutions mixtes de phénol et de pipéridine dans le même solvant donne des diagrammes analogues et peut s'expliquer par des hypothèses semblables.

*Sur les cristaux mixtes, à basse température,
entre quelques sulfates hydratés de la série magnésienne.*

M. LEHNÉ fait la communication suivante :

La méthode par détermination des lignes d'eutectie indiquée antérieurement (E. Cornée et M. Lehné, (*Ball. Soc. Chim.*, 1936, 3, 2180) a été employée pour étudier la formation de cristaux mixtes entre les sulfates des métaux suivants : zinc et nickel ; manganèse et cobalt ; cobalt et nickel ; cobalt et cuivre ; magnésium et nickel ; magnésium et cobalt.

Les phénomènes ne sont simples que pour les deux premiers systèmes. Pour les autres, surtout pour les deux derniers on a observé, très fréquemment, outre les équilibres stables, des équi-

libres métastables. Assez souvent trois équilibres inégalement stables ont été réalisés en partant d'une même solution.

Les diagrammes obtenus en portant en abscisse le rapport de l'un des sels à la somme des deux sels et en ordonnée la température montrent des lignes d'eutexie suivant lesquelles des solutions sont en équilibre avec de la glace et des cristaux mixtes. Souvent ces lignes relient deux eutectiques (stables ou non) de sels simples, elles permettent parfois de déterminer des températures correspondant à des eutectiques non accessibles directement :

$\text{SO}_4\text{Zn} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o (E stab — 6°,4)	$\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o (E stab — 3°,4)
$\text{SO}_4\text{Mn} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ m (E stab — 11°)	$\text{SO}_4\text{Co} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ m (E stab — 2°,85)
$\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o (E stab — 3°,4)	$\text{SO}_4\text{Co} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (E lab — 4°,6)
$\text{SO}_4\text{Co} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ m (E stab — 2°,85)	$\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (E lab — 6°,6)
$\text{SO}_4\text{Co} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ m (E stab — 2°,85)	$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (E mét — 4°,1)
$\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o (E stab — 3°,4)	$\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o (E mét — 5°,2)
$\text{SO}_4\text{Co} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ m (E stab — 2°,85)	$\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (E lab — 8°,4)
$\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o (E mét — 5°,2)	$\text{SO}_4\text{Co} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (E lab — 4°,6)

o = orthorhombique, m = monoclinique, stab = stable, mét = métastable, lab = labile.

D'autres lignes d'eutexie, relatives elles aussi à des cristaux mixtes et aussi de $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (E stab — 1°,5); $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (E mét — 4°,9); $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (E stab — 3°,9) n'ont pu être suivies que sur un trajet relativement faible.

Cryoscopie dans les solutions salines.

MM. E. CORNEC et H. MULLER communiquent ce qui suit :

La cryoscopie de précision moyenne des électrolytes dans l'eau fournit des courbes *abaissements moléculaires-concentrations* très incurvées qui ne donnent, en général, que vaguement l'ordre de grandeur de l'abaissement moléculaire à l'origine (K_0). L'existence de rapports simples entre les valeurs de K_0 des sels n'apparaît que dans les mesures de très haute précision faites pour quelques sels seulement.

La méthode de l'abaissement des points d'eutexie (E. Cornec et H. Muller, *C. R.*, 1932, **194**, 1735; puis H. Muller, thèse, *Ann. de Chim.* [11], 1937, **8**, 143) donne des résultats beaucoup plus simples: les courbes sont pratiquement droites, les abaissements à l'origine s'obtiennent facilement, ils sont entre eux dans des rapports simples.

En travaillant avec un eutectique les solutions sont toujours saturées d'un sel (NO_3K par exemple); on peut se demander si les résultats de la cryoscopie ne seraient pas notablement améliorés en remplaçant simplement l'eau par une solution suffisamment concentrée.

Les expériences ont été faites en employant comme solvants trois solutions de nitrate de potassium de concentrations croissantes et en ajoutant, à chacune des doses croissantes de : Urée, NO_3Na ,

ClK , IK , CrO_4K_2 , CO_3K_2 , $\text{Fe}(\text{CN}_6)\text{K}_3$, ClNa . A mesure que la concentration en nitrate de potassium augmente les courbes se rapprochent de droites et la détermination des abaissments moléculaires à l'origine devient aisée. L'amélioration est nette de ce côté mais même avec des solutions concentrées de nitrate de potassium, toutes les substances citées donnent des abaissments à l'origine très variables (16,5 à 30) tandis que dans l'eutectique ils sont sensiblement égaux (sauf $\text{ClNa} : \text{K}_0$ double).

Les rapports simples de détermination facile n'existent que pour l'eutectique, leur existence est liée aux variations de solubilité du sel de fond. La méthode de l'abaissement des points d'eutexie apparaît comme essentiellement différente de la méthode cryoscopique.

Volumes moléculaires des sulfates de la série magnésienne.

M. F. HAMMEL a déterminé les volumes moléculaires des sulfates de Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn anhydres et de leurs hydrates.

1° A partir de la densité (*vol. mol. d.*).

2° Par la détermination, au moyen des rayons X, des dimensions de la maille cristalline (*vol. mol. X*). L'accord entre les deux méthodes est bon dans le cas des substances bien cristallisées (heptahydrates, $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ quadratique, pentahydrates, $\text{SO}_4\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$); moins bon dans le cas des substances cristallines renfermant des inclusions d'eau-mère (hexahydrates monocliniques); mauvais lorsqu'on a affaire à des poudres préparées par déshydratation. Parfois le *vol. mol. d.* est si imprécis qu'il subsiste une indétermination sur le nombre n des molécules contenues dans la maille élémentaire (cas des hydrates et des sels anhydres). Cette indétermination a pu être levée au moyen de la densité des sels bien cristallisés : monohydrates naturels (kiesérite fer., pallidite) et de sels anhydres obtenus dans l'acide sulfurique concentré (SO_4Co , SO_4Zn) et en faisant l'hypothèse que n est le même pour les hydrates ayant des diagrammes de poudre analogues. On trouve alors que le *vol. mol. d.* est toujours supérieur au *vol. mol. X*. Ceci laisse supposer que la densité mesurée est trop faible (influence des fissures, des cavités fermées ou presque, difficultés de mouillage. Ceci est confirmé : 1° par les discordances entre mesures de densités provenant d'auteurs différents; 2° par le fait que, par recuit prolongé des poudres le *vol. mol. d.* diminue et se rapproche du *vol. mol. X*. (On a observé des recristallisations dès 120°); 3° par l'amélioration de la concordance entre le *vol. mol. d.* et le *vol. mol. X* lorsqu'on remplace le liquide pycnométrique par un gaz (mesures au moyen d'un volumétre mis au point par de Neyman). On a donc toujours adopté le *vol. mol. X* comme valeur définitive.

L'examen de l'ensemble des valeurs obtenues montre : 1° que pour une même série d'hydrates le volume moléculaire dépend un peu du métal. L'ordre de classement Ni Co Cu Zn Fe Mg Mn paraît indépendant de la série considérée; 2° que la différence entre les volumes moléculaires de deux hydrates d'un même sulfate est

pratiquement indépendante du métal. En la rapportant à une molécule d'eau, on a le volume moléculaire apparent de l'eau :

Hydrate à.....	0	1	4	5	6	7	molécules d'eau
Vol. mol. apparent de l'eau.....	11	13 à 14	16	17	18		cm ³

Contrairement à ce qui a été souvent dit, la première molécule d'eau qui se fixe sur un sulfate anhydre de la série magnésienne ne paraît pas jouer, au point de vue volume, un rôle particulier.

La solubilité du perchlorate de cadmium dans l'eau.

MM. H. HERING et A. LERAY ont établi le diagramme de solubilité du système $\text{H}_2\text{O}-(\text{ClO}_4)_2\text{Cd}$, sauf dans la région immédiatement voisine du sel anhydre.

Partant du point de fusion de la glace, on suit la courbe cryoscopique qui aboutit à un eutectique remarquablement bas ($-66^\circ,5$).

Une deuxième branche remonte jusqu'au point de fusion congruent de l'hexahydrate ($129^\circ,4$), et redescend à un deuxième eutectique ($58^\circ,5$). Une troisième courbe, relative à un nouvel hydrate $(\text{ClO}_4)_2\text{Cd} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, présente un maximum à $157^\circ,0$ et se termine à un troisième eutectique ($144^\circ,4$). Une quatrième courbe part de ce point; les auteurs l'ont suivie jusqu'à 247° (concentration de la solution : 95,3 g. de sel pour 100 g. de solution); la phase solide, déterminée par la méthode des restes, est le sel anhydre. La très grande difficulté d'obtenir du sel renfermant moins de 4 ou 5 0/0 d'eau, et son instabilité aux températures élevées, ont fait arrêter là cette étude.

Les résultats obtenus confirment l'existence de l'hexahydrate établie par Salvadori (*Gazz. chim. ital.*, 1912, **42**, I, 479), mais ils sont en contradiction avec celle du tétrahydrate signalé par le même auteur; celui-ci s'appuie d'ailleurs sur des arguments visiblement erronés.

Société chimique de France. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 6 AVRIL 1938.

Présidence de M. COURTOT, Président.

*L'oxydation chromique en analyse :
Nouvelles applications titrimétriques.*

M. CORDEBARD annonce que « les solutions nitro-chromiques » obtenues par dissolution du bichromate de potassium dans l'acide azotique pur des laboratoires peuvent être utilisées avantageusement pour les dosages titrimétriques. La grande solubilité du bichromate dans cet acide permet d'obtenir des solutions titrées

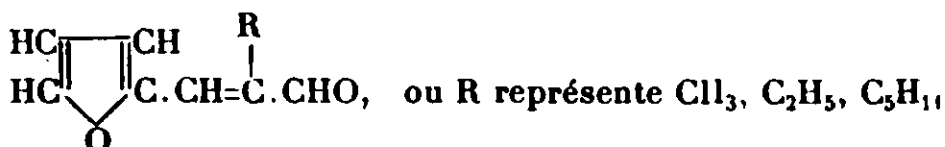
concentrées, et d'une stabilité parfaite à chaud comme à froid. Au contact des substances oxydables, les solutions nitro-chromiques sont régulièrement réduites en nitrate de chrome, par l'intermédiaire du bioxyde d'azote réoxydé en acide nitrique au fur et à mesure de sa formation aussi longtemps qu'il se trouve en présence d'un excès d'ions chromiques.

M. CORDEBARD en a fait la preuve par les dosages du bioxyde d'azote, des nitrites, de l'acide azotique fumant, des métaux réducteurs comme le cuivre, etc... Le dosage d'un grand nombre de matières organiques par oxydation nitro-chromique est également très régulier. On peut en particulier réaliser avec précision et simplicité à la température ordinaire le dosage de l'alcool en solution très diluée, soit après distillation, soit en présence de composés organiques non oxydables dans les mêmes conditions opératoires.

*Sur quelques aldéhydes obtenus par crotonisation à partir
du furfurole, par E. UNION et H. BRUNEL.*

Des mélanges équimoléculaires de furfurole et de différents aldéhydes aliphatiques sont aldolisés à froid par agitation avec une solution aqueuse de carbonate de potassium puis soumis à la déshydratation par chauffage.

En utilisant successivement le propanol, le butanal et l'énanthol, on a préparé les aldéhydes :



Ils comportent tous quatre liaisons conjuguées et leurs propriétés optiques (réfraction, dispersion. Effet Raman) sont particulièrement accentuées, et feront l'objet d'une publication ultérieure plus détaillée.

Ce sont des liquides, obtenus avec des rendements de 30 à 50 0/0 suivant les cas, dont on a déterminé les constantes : point d'ébullition, poids moléculaire par cryoscopie acétique, densité, indice. tension superficielle, ainsi que la réfraction moléculaire et le parachor. La réfraction moléculaire présente une forte exaltation qui s'atténue quand on s'élève dans la série (elle passe de 6,0 à 3,6 du premier au troisième terme). Par contre le parachor théorique, calculé avec les incréments de Sùgden ou de Munford et Philipps, concorde au 1/200^e près, avec le parachor expérimental.

Les dosages du groupe CO à l'hydroxylamine et des doubles liaisons par le brome fournissent des résultats corrects.

Enfin par oxydation au moyen du nitrate d'argent en milieu alcalin, on passe aux acides correspondants qui sont solides : point de fusion du premier terme (R=CH₃) F. 118°.

Sur les oxydes supérieurs du plomb.

M. C. HOLTERMANN expose l'état actuel de ses recherches sur l'oxydation des dérivés du plomb.

Sous la pression de 200 atm. d'oxygène, la courbe composition-température présente trois paliers nettement définis et distincts relatifs à : PbO_2 , stable jusqu'à 360° ; $4\text{PbO}_2 \cdot 3\text{PbO}$ (ou Pb_7O_{11}) noir, stable entre 360° et 460° ; Pb_3O_4 rouge, stable au moins jusqu'à 650° .

Au-dessus de 360° les résultats sont les mêmes, que l'on opère par oxydation ou par décomposition. Mais au-dessous de cette température l'oxydation de PbO donne Pb_7O_{11} non susceptible d'être peroxydé, ou même, si la température est inférieure à 300° , des solutions solides de PbO dans Pb_7O_{11} . D'autre part les résultats de l'oxydation de PbO varient suivant son mode de préparation et son état de division : on peut obtenir des mélanges de Pb_3O_4 rouge avec Pb_7O_{11} (en solution solide ou non avec PbO). Pb_3O_4 doit dans ce cas résulter d'une réaction entre Pb_7O_{11} et PbO .

Aux pressions inférieures à 200 atm. et jusque vers 70 atm. les paliers délimitant les zones de stabilité des trois oxydes précités, subsistent, mais sont décalés vers les basses températures et l'on se trouve alors — tout au moins pour l'obtention de Pb_7O_{11} — dans une région de faibles vitesses de réactions, où de faux équilibres sont fréquents. Mais la formation de Pb_3O_4 rouge est générale. Celui-ci peut former avec Pb_7O_{11} des solutions solides (surtout par décomposition de PbO_2) ou des mélanges (surtout par oxydation de PbO).

Une étude aux rayons X, exécutée par M. M. Bassière a été faite parallèlement à l'étude chimique. Les conclusions précédentes résultent de l'interprétation des résultats obtenus dans ces différentes recherches.

Sur le nickel de Raney, par M. J. AUBRY.

Le nickel de Raney, en l'absence totale de potasse, réagit sur l'eau en donnant de l'hydroxyde de Ni : le lavage électroosmotique met cette réaction en évidence en isolant l'hydroxyde. De même un mélange de NH_3 et de NH_4Cl , solvant de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, permet à la réaction $\text{Ni} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$ de se poursuivre.

Nous relierons à cette réaction sur l'eau les propriétés réductrices du nickel Raney en solution aqueuse.

Le nickel Raney réagit avec une grande facilité sur la solution d'hyposulfite, de sulfite, sélénite, séléniate, arsénite et arséniate de sodium. On peut faire quelques hydrogénations catalytiques, en Chimie minérale, en présence de ce nickel et d'hydrogène sous pression, en particulier, la réduction des perchlorates si difficiles à réduire par les réducteurs habituels.

Nous avons montré l'identité de comportement du nickel Raney et du nickel gorgé d'hydrogène cathodique.

La vapeur de CCl_4 passant à 100° sur du nickel Raney sec, réagit avec incandescence, il se forme du chlorure de Ni anhydre, du carbone et des carbures de Ni.

Les amines primaires du goudron haute température,
par M. ZWILLING.

Les produits basiques du goudron haute température sont constitués d'amines tertiaires cycliques : pyridine, quinoléine et homologues dont nous avons étudié certaines propriétés physiques dans une précédente communication (*Soc. Chim. France*, section de Nancy, 28 janvier 1938). A côté de ces corps la littérature chimique signale la présence d'aniline (Schultz, *Die Chemie des Steinkohlentheers*, 1886. Runge *Ann. Physik.*, 1910, **31**, 65 ; **32**, 331. Eckert et Loria, *Monasth.*, 1917, **38**, 235).

Etudiant les bases provenant d'un goudron de cokerie, nous avons recherché les homologues de l'aniline.

L'aniline a été isolée de la fraction Eb. : 178-189° soit à l'état de sulfate acide, de picrate, soit à l'état d'acétanilide.

Les toluidines ont été isolées de la fraction Eb. : 198-202° à l'état de sulfate acide. La para-toluidine a été séparée du mélange de toluidines par son oxalate insoluble dans l'éther (Rosenstiel, *Ann. Chim.* (4), 1872, **26**, 249).

La méta-toluidine a été dosée par le brome (Wieland, *Ber. Atch. chem. Ges.*, 1915, **48**, 1104). Les toluidines isolées contiennent 40,0 de dérivé para, 53 0/0 de dérivé méta et 43 0/0 d'ortho.

De la fraction 212-218 nous avons isolé deux xylidines à l'état de phényl sulfamides (Hinsberg, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1890, **23**, 2962 ; 1900, **33**, 3526 ; 1905, **38**, 906). Phényl sulfamide du 3-amino-1.5-xylène, $f = 120$. — Di-(phényl-sulfone)-N-amide du 3-amino-1.5-xylène, $f = 203$. — Phényl sulfamide du paraxylène, $f = 130$ et di-(phényl-sulfone)-N-amide du paraxylène, $f = 187$.

Société chimique de France. — Section de Lyon

SÉANCE DU 8 AVRIL 1938.

Présidence de M. AUMÉRAS, Président.

Au début de la séance, M. LE PRÉSIDENT fait part à l'assemblée du décès de André A. POLICARD, pharmacien, interne des Hôpitaux et chef des travaux de Chimie biologique à la Faculté de médecine et de pharmacie de Lyon. Dououreusement émus par la disparition prématurée de ce jeune chercheur, ancien secrétaire de la section, le Président et les membres du bureau ont fait parvenir à son père, M. le professeur POLICARD et à sa famille, l'expression de toute leur sympathie et leurs sentiments de très sincères condoléances.

*Sur le dosage colorimétrique de l'alanine et de la somme
sérine + acide aspartique dans les protéines, application à la
protéine du ferment jaune.*

M. P. DESNUELLE a poursuivi les recherches entreprises l'année dernière en collaboration avec R. Kuhn, recherches portant sur la nature de différents acides aminés constituant la protéine du ferment jaune extrait de la levure. Les déterminations effectuées jusqu'ici avaient permis de trouver environ 68 0/0 de l'azote protéique du ferment, surtout sous forme d'acides aminés autres que les acides monoaminés monocarboxyliques. L'auteur a cherché à compléter ces résultats analytiques en appliquant à la protéine du ferment jaune la méthode de dosage spécifique de l'alanine et de la somme sérine + acide aspartique, récemment mise au point par Fromageot et Heitz (*Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 154).

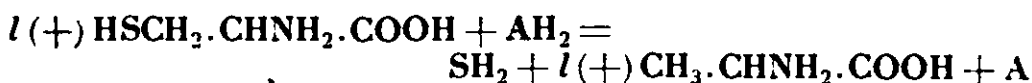
Après des essais préliminaires, il s'est révélé que cette méthode devait alors être un peu modifiée. La désamination des acides aminés provenant d'au moins 200 mg. de protéine nécessite des quantités plus fortes de réactifs, et il convient également d'ajouter deux fois plus d'acétate mercurique au cours du dosage spécifique de l'alanine; en outre, on a employé ici, pour des raisons d'ordre pratique, le stufophomètre de Pulfrich.

Appliquée à des protéines connues, cette méthode a donné les résultats suivants : pour l'édésine (Hoffmann-La Roche : alanine 5,55 0/0, sérine 0,7 0/0, acide aspartique 10,6 0/0; pour la caséine (d'après Hammarsten) : alanine 2,7 0/0, sérine 2,3 0/0, acide aspartique 4,1 0/0; pour la protéine du ferment jaune : alanine 8,2 0/0, sérine 1,7 et acide aspartique 3 0/0.

D'autre part, en combinant les méthodes de Jones et Moeller et de Fromageot et Heitz, il est possible de doser séparément les trois acides aminés dès que l'on a à sa disposition deux à cinq grammes de protéine.

*Transformation fermentaire de la cystéine en alanine,
existence d'une sulphydrylréductase.*

M. FROMAGEOT et M. DESNUELLE ont étudié la nature de la réaction impliquée dans la désulfuration de la cystéine par la préparation fermentaire obtenue à partir de *Bacterium Coli*, et ayant fait l'objet de communications précédentes. Ils ont pu montrer que la production d'hydrogène sulfuré à partir de la cystéine, en présence d'un donateur d'hydrogène et sous l'action de la préparation fermentaire en question, est l'œuvre d'une sulphydrylréductase; cette réaction se fait selon l'équation :



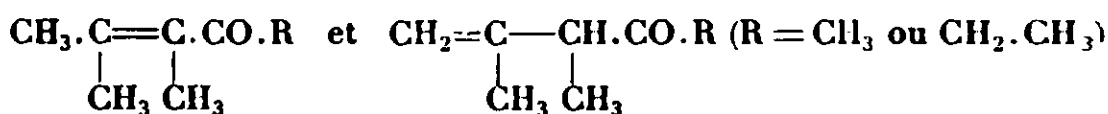
qui a été établie, à la fois par le dosage de l'hydrogène sulfuré dégagé, et par l'isolement de l'alanine formée. L'alanine a été ainsi

isolée, en nature, sous forme de sel de cuivre et sous forme de dérivé β -naphtalènesulfonylé.

Action des chlorures d'acides organiques sur les hydrocarbures éthyléniques.

MM. J. COLONGE et K. MOSTAFAVI ont déjà signalé (*Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 230) que la réaction des chlorures d'acides sur les hydrocarbures éthyléniques était catalysée par certains chlorures métalliques et plus spécialement par le chlorure stannique utilisé en très petite quantité. Cette réaction conduit à un mélange de cétone β -chlorée et de cétone éthylénique; par déchlorhydratation au moyen de la diméthylaniline, ce mélange conduit à deux cétones éthyléniques isomères; les auteurs peuvent, aujourd'hui, se prononcer sur la nature de cette isomérisation.

En traitant le triméthyléthylène, par exemple, par les chlorures d'acétylène et de propionyle, ils obtiennent les cétones éthyléniques des types (I) et (II) :



Les deux types de cétones sont séparés par des mélanges à l'aide de la semicarbazide; les constitutions ont été démontrées par hydrogénation catalytique, ce qui fournit la même cétone saturée, et la présence du groupement méthylénique terminal des types (II) a été mise en évidence par la méthode à l'ozone de J. Dœuvre (*Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 612).

Pour savoir si l'action du chlorure d'acide sur l'hydrocarbure éthylénique était une réaction d'addition ou une réaction de substitution, les auteurs ont traité le tétraméthyléthylène par le chlorure d'acétylène; ils ont obtenu la β -chlorocétone correspondante, puis la cétone β -éthylénique par déchlorhydratation; ce résultat indique qu'il y a addition.

Voici les constantes de quelques composés préparés :

Triméthyl-3.3.4 chloro-4 pentanone-3 : Eb₃₀ : 90°, F. 77-82°; *triméthyl-3.3.4 pentène-4 one-2* : Eb₇₅₅ : 151°, semicarbazone F. 157°, l'ozonisation de cette semicarbazone indique 95 0/0 de groupement méthylénique terminal; *triméthyl-3.3.4 pentanone-2*, Eb₇₅₀ : 152-154°, semicarbazone F. 150°; *diméthyl-3.4 pentène-3 one-2* : Eb. : 146-147°, semicarbazone F. 200°; *diméthyl-3.4 pentène-4 one-2* : Eb. : 140-144°, semicarbazone F. 114°; *diméthyl-3.4 pentanone-2* : Eb. : 136-138°, semicarbazone F. 113°; *diméthyl-4.5 hexène-4 one-3* : Eb. : 164-166°, semicarbazone F. 209°; *diméthyl-4.5 hexène-5 one-3* : Eb. : 159-161°, semicarbazone F. 108-110°; *diméthyl-4.5 hexanone-3* : Eb. : 151-153°, semicarbazone F. 98°.

MEMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 101. — Appareil simplifié pour l'étude de la variation de la masse d'un corps, en fonction d'une température linéairement croissante; par M. L. BLANCHARD.

26.1.1988.

Réalisation pratique d'un appareil pour l'étude en continu de la variation de masse d'un corps en fonction d'une température linéairement croissante. Le four est monté en série avec un rhéostat électrolytique dont l'écoulement réglé de l'électrolyte provoque l'abaissement de la résistance. Une balance hydrostatique spéciale permet de suivre la variation de poids dg la substance placée dans le four.

Les travaux de M. M. Guichard sur l'état d'hydratation des sels minéraux aux diverses températures l'ont amené à établir une méthode d'étude consistant à peser d'une manière continue un échantillon du sel considéré, placé dans un creuset chauffé à une température régulièrement croissante. De nombreux chercheurs ont employé cette méthode en la généralisant et la perfectionnant et en ont tiré d'utiles enseignements (1).

Ayant à l'utiliser, nous avons préféré éviter les dispositifs compliqués, et cherché à réaliser, par les moyens propres du laboratoire, un appareillage d'emploi commode et susceptible néanmoins de précision. A l'usage, le fonctionnement s'est montré entièrement satisfaisant.

La régulation de la température du four est basée sur un principe (2) s'apparentant à celui de M. H. Vallet (3). Il consiste en effet en un rhéostat électrolytique à rapprochement d'électrodes (*fig. 1*), monté en série avec le four. Mais il en diffère par le point suivant :

Dans le dispositif de M. Vallet, l'électrode supérieure est suspendue à un fil qui se déroule à une vitesse progressivement ralentie, à l'aide d'un mécanisme d'horlogerie commandant une came spécialement profilée. Ici, l'électrode supérieure est flottante, et

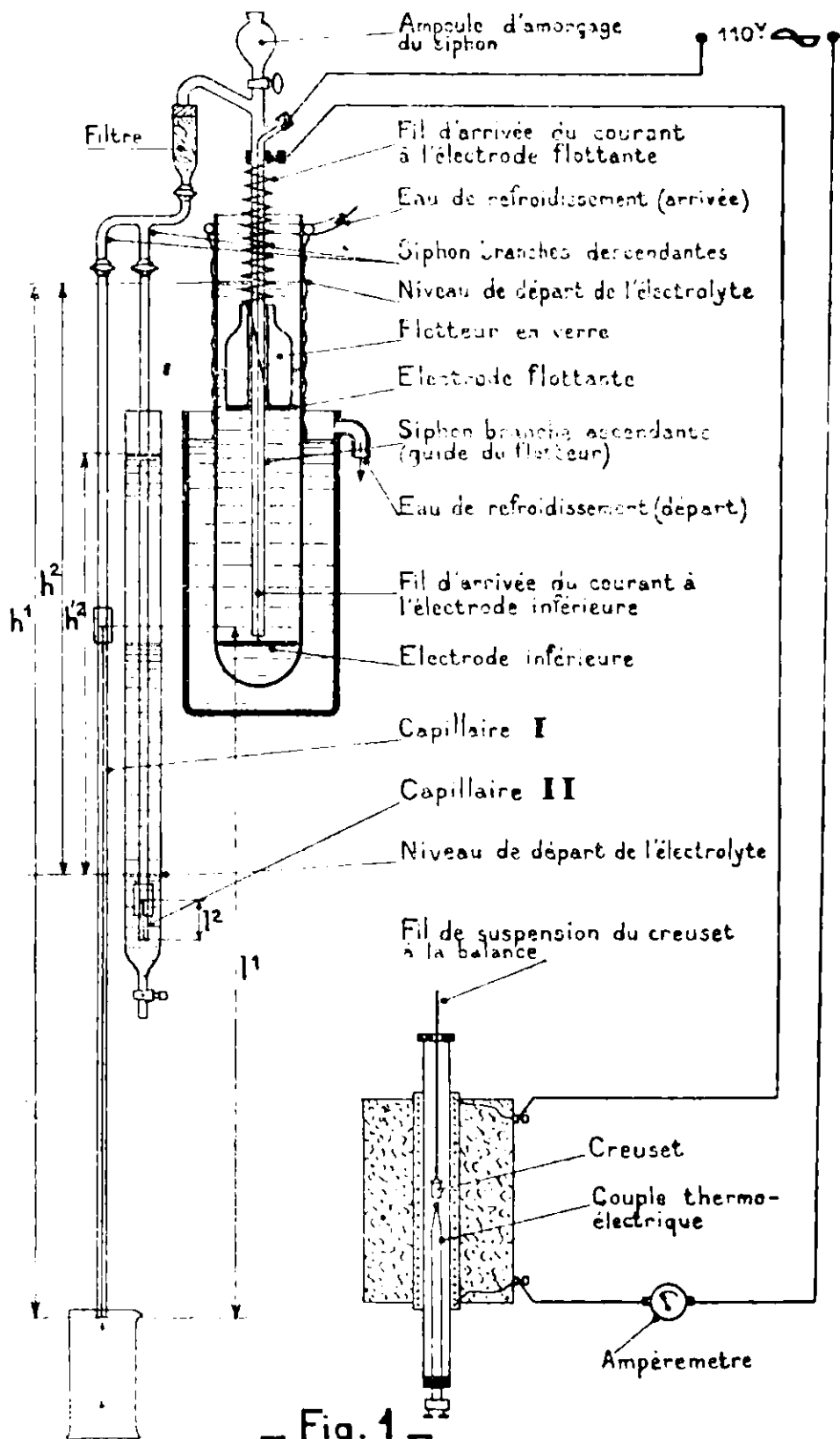
(1) M. GUICHARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1925, 37, 62 ; 1925, 37, 251 ; 1925, 37, 381 ; 1926, 39, 1113 ; 1935, 2, 539 ; *C. R.*, 1934, 199, 138. — P. VALLET, Dipl. d'études sup. N° 355, Paris, 1928 ; *C. R.*, 1932, 195, 1074 ; 1934, 198, 1860 ; 1935, 200, 315 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 103. — C. RIOOLLET, Dipl. d'études sup., N° 542, Paris 1934. — P. DUROIS, Thèse, Paris, 1935 ; *C. B.*, 1934, 198, 1502. — A. PINKUS, *J. Chim. Phys.*, 1934, 31, 241. — J. SCHREIBER, Thèse N° 105, série U, Strasbourg, 1933. — L. SELVA, Thèse N° 111, série U, Strasbourg, 1935.

(2) L'idée de ce dispositif est due à M. Sanfourche, Chef du Laboratoire de recherches de la Compagnie de Saint-Gobain.

(3) *Bull. Soc. Chim.*, Janv. 1936, p. 103.

c'est l'écoulement de l'électrolyte, réglé par un dispositif ad hoc, qui détermine l'ascension linéaire de la température du four.

Précisons en passant que nous avons été amené à changer la nature de nos électrodes qui étaient primitivement en cuivre, et qui donnaient lieu à des corrosions et à des dépôts locaux, par suite, vraisemblablement d'une hétérogénéité du cuivre pourtant électro-



— Fig. 1 —

lytique. Elles sont actuellement en argent pur, de même que tous les conducteurs immergés, les jonctions étant faites par soudure.

L'électrolyte s'écoule par un siphon dont la branche ascendante sert à la fois d'isolant pour le fil d'amenée du courant à l'électrode inférieure, et de guide pour l'électrode flottante. La branche descendante est constituée par l'ensemble de 2 tubes capillaires, I et II, qui travaillent de manière différente comme on va le voir.

Si l'écoulement s'effectue seulement par le capillaire I, à extrémité libre, le débit est progressivement ralenti suivant la loi connue :

$$D = K\sqrt{2gh}$$

Sur le graphique température-temps (*fig. 2*), figurons la courbe d'ascension de la température ainsi obtenue (β). Elle est de courbure inverse de celle de (α) obtenue sous ampérage constant. L'allure, trop lente au début, devient finalement trop rapide.

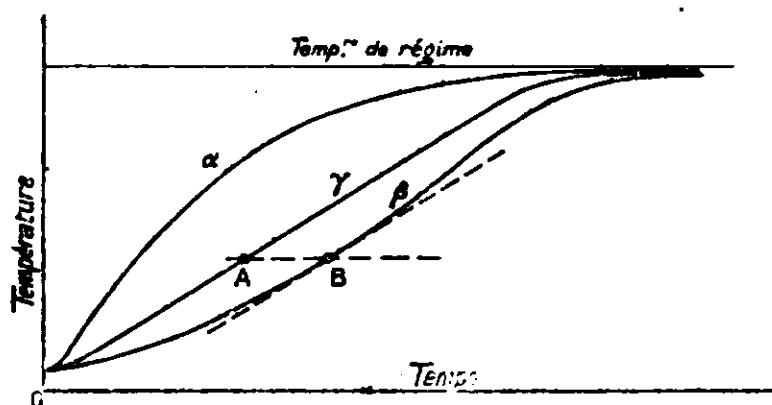


Fig. 2.

Il faut donc un nouvel élément correctif qui accélère l'allure au début, pour la ralentir vers la fin. Ce résultat est acquis par l'adjonction en dérivation, d'un second capillaire, plus court et de plus fort débit que le premier, et dont l'extrémité est noyée dans un tube d'un certain diamètre, fermé à son extrémité inférieure.

Le débit de ce capillaire diminue plus rapidement que celui de (I) du fait de l'ascension de l'électrolyte dans le tube. Il s'annule quand les niveaux sont les mêmes dans le tube et dans le rhéostat électrolytique, pour changer aussitôt de sens, le capillaire (I) continuant de débiter, et le niveau dans le rhéostat tombant au-dessous de celui du tube. Il s'ensuit une action retardatrice.

L'allure réalisée par ce dispositif est délinée par la courbe (γ).

Figurons le point A de (γ) où le débit du capillaire (II) s'annule. Son ordonnée est la même que celle du point B de (β) dont la tangente est parallèle à (γ). En effet, ce sont les points de chacune des deux courbes où, à niveau égal dans le rhéostat, et par conséquent à même température, on a la même vitesse d'écoulement. Ceci bien entendu si l'on tient pour identique dans les deux cas l'influence de l'inertie calorifique, autrement dit si l'allure est suffisamment lente.

En jouant sur les débits respectifs des capillaires I et II, sur

leur longueur et sur le diamètre du tube, on arrive, sans grande difficulté, à réaliser une ascension pratiquement linéaire de la température, entre 50 et 1000°.

On passe d'une vitesse d'ascension à une autre en changeant le jeu de capillaires, dont les débits doivent simplement conserver le même rapport. En effet, à chaque niveau de l'électrolyte dans le rhéostat correspond toujours la même intensité de courant, et à chaque intensité de courant la même température; on conçoit donc que si la loi de l'écoulement est respectée à un coefficient près, la loi de variation de la température le sera elle-même, au même coefficient près.

Le creuset, placé dans un four électrique vertical (*fig. 1*) est suspendu au fléau d'une balance hydrostatique (*fig. 3*) par un fil de même matière que le creuset (silice fondue, platine, nickel, etc...), suivant les cas.

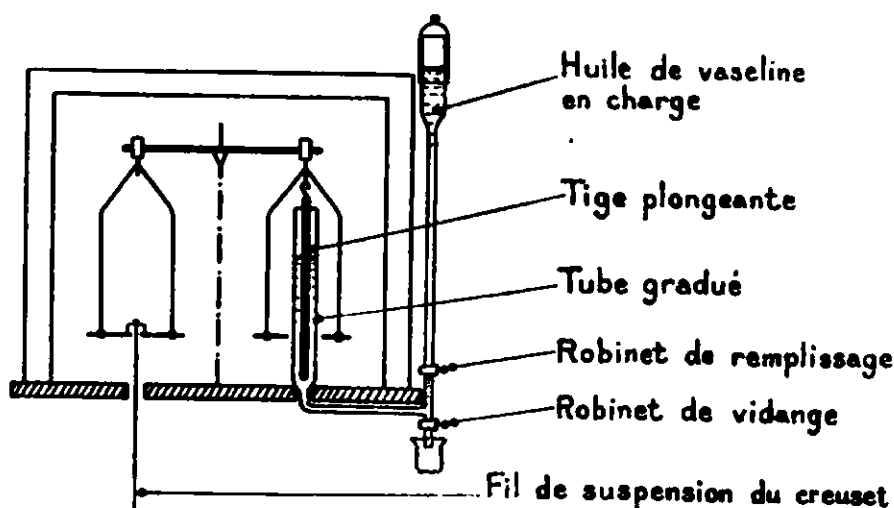


Fig. 3.

Balance hydrostatique.

A l'autre bras du fléau est suspendue une tige de verre, plongeant dans un tube gradué relié par son extrémité inférieure à un réservoir en charge. Le liquide adopté est l'huile de vaseline. Un jeu de robinets permet de remplir et de vider le tube gradué. La manœuvre consiste simplement, à l'aide des robinets, à rétablir le zéro de la balance et à noter directement la hauteur de l'huile dans le tube. Quoique ce tube soit dans la cage de la balance, la lecture ne présente pas de difficulté particulière. Nous préférons ce dispositif à celui où le tube n'est pas gradué et où la lecture se fait sur une burette extérieure en charge; on élimine ainsi l'erreur due à l'adhérence de l'huile le long des parois de la burette. De plus, il donne la possibilité de revenir en arrière par la manœuvre du second robinet, au cas où le fléau aurait dépasser la position d'équilibre.

Ce dispositif de balance hydrostatique est d'une bonne précision. On a normalement le $\frac{1}{2}$ mg. pour une perte de poids qui peut atteindre 400 mg. Les pesées peuvent être faites aussi fréquentes qu'on le désire.

La température est pointée un certain nombre de fois pendant la durée d'un essai, à l'aide d'un couple thermo-électrique dont la soudure chaude est placée à 5 mm. au-dessous du creuset.

Caractéristiques de l'installation.

1. — Régulateur de chauffage.

Courant alternatif 110 v.

Electrolyte : sulfate de cuivre à 40 g./l. de SO_4Cu , $5\text{H}_2\text{O}$.

Diamètre du tube-rhéostat 80 mm.

Distance maximum des électrodes : 465 mm.

Résistance maximum : 100 ω .

Caractéristique des capillaires pour une vitesse de chauffage de 100° à l'heure.

Cap. I : Longueur.....	820 mm.
Diamètre intérieur.....	6/10 —
λ_1 maximum.....	1560 —
Cap. II : Longueur.....	12 —
Diamètre intérieur.....	4/10 —
λ_1 maximum.....	930 —
Diamètre du tube.....	47 —
Longueur utile du tube (λ_2)...	590 —

2. — Four électrique.

Enroulement RNC 3, 8/10 sur tube de silice.

Diamètre intérieur.....	29 mm.
Longueur chauffante.....	300 —
Résistance	18,5 ω

3. — Balance.

Diamètre de la tige plongeante..... 185/100 mm.

Longueur utilisable du tube gradué. 180 —

Sensibilité de la graduation : 1 mg. = 0,415 mm.

Exemples d'utilisation.

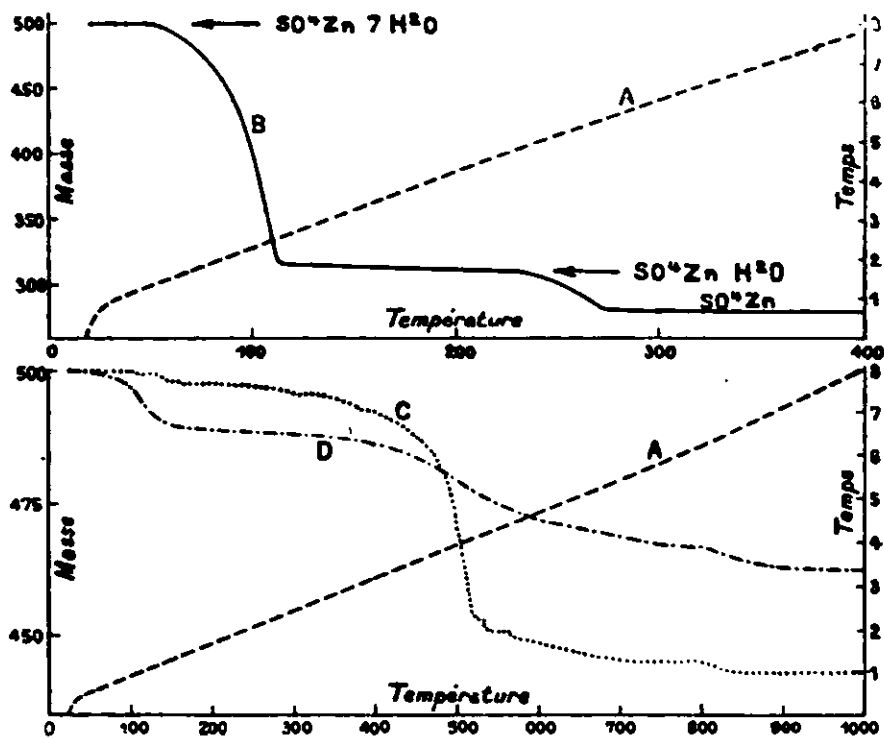


Fig. 4.

Essais de déshydratation.

A : courbe température-temps.

B, C, D : courbes masse-température pour $\text{SO}_4\text{Zn} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (B); un kaolin (C); un gel de silice (D).

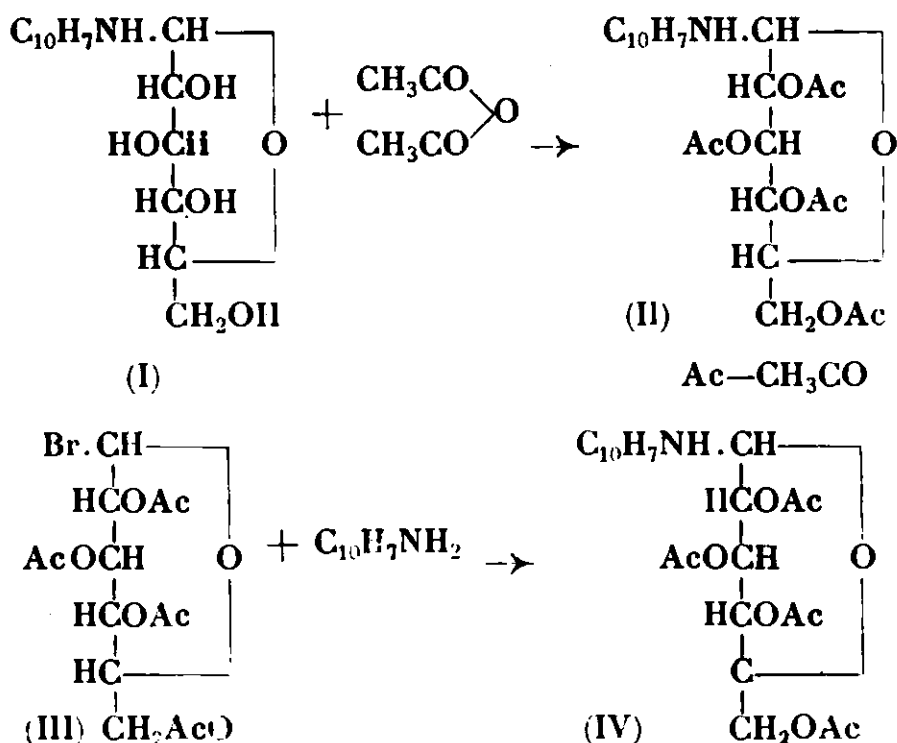
Nous donnons à titre illustratif quelques courbes de déshydratation obtenues à l'aide de l'appareil qui vient d'être décrit. La masse du produit soumis à l'essai est de 500 mg. La vitesse d'ascension de la température est de 100° à l'heure. Cette allure est assez rapide, mais elle est nécessaire pour limiter à une journée la durée d'un essai.

(Laboratoire de Recherches de la Compagnie de Saint-Gobain).

**N° 102. — Sur le β -naphtylamine-d-glucoïde ;
par Vasilé CUCULESCO.**

(10.8.1937.)

Les aldoses se condensent avec les amines aromatiques en donnant des N-glucosides (I). Dans le présent travail nous avons étudié le produit de condensation du d -glucose avec la β -naphtylamine. Le glucose, bouilli en solution alcoolique avec la β -naphtylamine, en proportion équimoléculaire, donne une substance bien cristallisée. On peut lui attribuer une structure analogue aux bases de Schiff, ou une structure glucosidique (I). La substance obtenue possède une structure glucosidique parce que traitée par l'anhydride acétique en solution pyridinique, elle donne un dérivé tétra-acétylé (II). Si elle possède la structure des bases de Schiff, elle devrait donner un dérivé pentaacétylique.



(1) AMADORI, *Atti Lincei*, (6), 1925, 2, 337; (9), 1929, 68, 226; (13), 1935, 72, 195. — R. KUHN et STRÖBBLE, *Ber.*, 1935, 68, 1765. — R. KUHN et DÄNGL, *Ber.*, 1936, 69, 1745. — KUHN et WEYGAND, *Ber.*, 1937, 70, 769. — KUHN et STRÖBBLE, *Ber.*, 1937, 70, 773.

Le même dérivé tétraacétylé (IV) a été obtenu en condensant le 1-bromo-2.3.4.6-tétraacétylglucose (III) avec la β -naphtylamine et en employant le carbonate d'argent pour fixer BrH. Nous considérons que par ces deux réactions la constitution glucosidique de la substance est établie.

Le glucoside obtenu peut avoir un pont oxydique $<1.5>$ (I) pyranique ou un pont oxydique $<1.4>$ furanique.

Nous lui attribuons une structure glycopyranique (I), parce que traité par l'anhydride acétique il donne le 2.3.4.6-tétraacétylglucoside (II) lequel a été aussi obtenu par nous en condensant le 2.3.4.6-tétraacétyl-1-bromoglucose, dont la structure est établie avec la β -naphtylamine. Si pendant l'acétylation n'a lieu aucun changement de la longueur du pont oxydique le glucoside a aussi un pont pyranique $<1.5>$.

Le glucoside peut exister sous deux formes isomères α et β . Nous lui attribuons la forme β à cause du fait suivant : le tétraacétylglucoside (IV) obtenu du 1-bromacétylglucose possède la forme β , parce que par la méthode employée on obtient exclusivement les dérivés des β -glucosides (2). Comme nous avons montré que ce tétraacétylglucoside est identique avec le tétraacétylglucoside (II) préparé par acétylation directe du glucoside. Il est peu probable que pendant l'acétylation ait lieu une transposition intramoléculaire.

Propriétés du glucoside : le β -naphtylamine- β -*D*-glucopyranoside cristallise avec une molécule d'eau sous forme d'aiguilles incolores ; pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{25} = -136,3 \pm 0,7$.

Son pouvoir rotatoire diminue avec le temps. Nous expliquons cette diminution par la décomposition de la substance et non par la mutarotation. La solution pyridinique du glucoside commence à se colorer assez vite (au bout de 10-12 heures). Probablement a lieu la décomposition du glucoside, d'où changement du pouvoir rotatoire.

Le glucoside commence à fondre à 113° - $114^{\circ},5$, en se décomposant ; il fond complètement vers 120° en brunissant. Le point de fusion ne peut pas servir pour sa caractérisation ; pour le caractériser on peut se servir de son dérivé tétraacétylé qui se prépare facilement, et fond à $172^{\circ},5$ - 173° .

On ne peut pas l'obtenir à l'état anhydre en le chauffant sous la pression atmosphérique parce que la perte d'eau de cristallisation est accompagnée de la décomposition de la substance. Il contient l'eau de cristallisation même si on le fait recristalliser dans l'alcool absolu.

Il est peu soluble dans l'alcool à froid ; très soluble dans l'alcool à chaud ; il est très peu soluble dans l'eau froide ; assez soluble dans l'eau chaude. On peut le faire cristalliser dans ces deux solvants. Il se décompose si on le fait bouillir dans l'eau. Il est très soluble dans la pyridine à froid.

A l'état sec il se conserve assez bien dans les flacons bien bouchés et à l'abri de lumière. A la lumière il se colore en rose. Ses

(2) E. FISCHER et ARMSTRONG, *Ber.*, 1901, **34**, 2885 ; *Pringsheim-Zuckerchemie*, 1925, p. 249.

solutions ne sont pas stables ; elles se décomposent assez vite, en se colorant d'abord en jaune puis en rouge. La solution aqueuse est la moins stable.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Préparation du glucoside : dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux on fait bouillir au B.-M. 10 g. de glucose, 7,9 g. de β -naphtylamine dans 400 cm³ d'alcool éthylique ou méthylique (3). La réaction est terminée quand tout le glucose est dissous ce qui dure une heure à une heure et demie ; la solution se colore en rouge, plus ou moins foncé. On concentre la solution et on l'abandonne. La cristallisation est terminée au bout de quelques jours. On obtient 14-15 g. de produit brut ordinairement coloré. On le fait cristalliser dans l'alcool et après deux ou trois cristallisations on obtient 9-10 g. de cristaux incolores. En concentrant les alcools-mères on obtient encore du glucoside.

Les analyses ont été effectuées avec la substance fraîchement recristallisée dans l'alcool éthylique absolu.

$$[\alpha]_D^{22} = [-7,16 \times 100] : [2,625 \times 2] = -136,3 \pm 0,7.$$

$$24 \text{ heures après la dissolution } [\alpha]_D^{22} = [-7,01 \times 100] : [2,625 \times 2] = -133,5 \pm 0,7.$$

Analyse :

Trouvé N 0/0 4,12 0/0 H 6,67 0/0 C 59,60 0/0

Calculé pour $C_{10}H_7NHC_6H_4O_2 + 1 \text{ aq.} : N 5,33 \text{ 0/0 } H 6,55 \text{ 0/0 } C 59,41 \text{ 0/0}.$

Préparation du β -naphtylamine-2.3.4.6-tétraacétylglucopyranoside (II).

1. On dissout 2 g. de glucoside dans 20 cm³ de pyridine sèche distillée sur HOK ; on additionne 8 cm³ d'anhydride acétique en petites portions en refroidissant la solution ; on abandonne jusqu'au lendemain. La solution est chauffée au bain-marie un quart d'heure ; on additionne d'alcool absolu en excès ; le tétraacétylglucoside se cristallise en aiguilles incolores ; la solution filtrée et évaporée à sec sous pression réduite fournit une autre quantité du produit. Les produits obtenus sont cristallisés dans l'alcool : après deux cristallisations on obtient des aiguilles incolores qui fondent à 172°, 5-173° et ne changent pas le point de fusion après les cristallisations suivantes.

La substance obtenue est peu soluble dans l'alcool à froid, assez facilement soluble à chaud ; elle est très soluble dans la pyridine.

$$[\alpha]_D^{22} = [-4,56 \times 100] : [2,00 \times 2] = -114,0 \pm 0,7.$$

Analyse :

Trouvé N 3,09 0/0 H 5,62 0/0 C 61,10

Calculé pour $C_{10}H_7NHC_{14}H_{19}O_8$ N 2,95 0/0 H 5,55 C 60,99

(3) Si on emploi l'alcool absolu, le rendement est meilleur.

(4) EISCHER, *Ber.*, 1916, 49, 584. — FREUNDBERG, *Ber.*, 1927, 60, 242.

2. On dissout 2 g. de 1-bromo-2.3.4.6-tétraacétylglucose et 0,69 g. de β -naphtylamine dans 75 cm³ de tétrachlorure de carbone sec; on ajoute 1,5 g. de carbonate d'argent sec fraîchement préparé et on agite deux heures; la solution filtrée est évaporée à sec sous la pression réduite. Le résidu cristallisé dans l'alcool éthylique absolu fournit des aiguilles incolores qui fondent à 172°,5-173°.

L'essai par mélange : F. 172°,5-173°.

$$[\alpha]_D^{23} = - [2,07 \times 100] : [0,914 \times 2] = - 113,3 \pm 0,7$$

Analyse :

Trouvé N 3,10 0/0 H 5,50 0/0 C 0/0 61,12 0/0

Calculé pour C₁₆H₇NHC₁₄H₁₁O₄ N 2,95 H 5,53 0/0 C 60,99 0/0

(Laboratoire de Chimie Organique. Université Cernauti.)

N° 103. — Sur la méthode de séparation des dicétopipérazine et des acides aminés dans les hydrolysats protéiques à l'aide de l'ionophorèse. — 3^e communication (1); par N. I. GAWRILOW, A. I. PARADASHVILI, W. S. BALABOUHA-POPOVA et S. W. LJAPOUNZOWA.

(23.10.1937.)

Quoique les dicétopipérazines n'aient qu'une très faible tendance à migrer vers la cathode, il faut s'attendre que la présence de chaînes latérales à groupes acides ou basiques augmente considérablement leur transport vers les électrodes.

Nous avons employé pour vérifier cette hypothèse l'anhydride d'histidine à fonctions basiques bien déterminées et celui de l'acide aspartique possédant deux groupes carboxyles libres.

Comme nous le supposions, l'anhydride d'histidine passa entièrement à la cathode sans se décomposer avec une vitesse qui se rapprochait de celle du transport de l'histidine libre. Il n'y avait pas d'hydrolyse ou de désamination. L'anhydride aspartique se comportait dans les conditions de nos essais avec courant de CO₂ à la cathode comme l'anhydride de glycine et ne se dissociait guère. Après la fin de l'essai on ne pouvait le découvrir à l'anode et seulement des traces en furent trouvées dans la liqueur au voisinage de la cathode.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Ionophorèse de l'anhydride d'histidine.

L'anhydride d'histidine avait été préparée selon Fischer (2).

Analyse N trouvé 29,63, 29,80; N aminé 0,0
N calculé 30,63

(1) *Bioch. Z.*, 1934, 292, 271; *Bioch. Z.*, 1938, 62, 283.

(2) *B.*, 1905, 38, 4173.

Conditions d'essais. — Densité du courant pendant l'ionophorèse : 10 mA. cm²; durée 26 heures, force moyenne du courant : 200 mA. Cathode de mercure; passage d'un courant de CO₂ dans la cellule cathodique. Prise d'essai : 0,3 g. d'anhydride en solution de SO₄H₂ 0,1 n.

Azote total dans la partie du milieu avant l'ionophorèse.....	0,0894 g.
Azote aminé — — — — —	0,0
Azote totale à la cathode après l'ionophorèse.....	0,0889
Azote aminé	0,0
Azote d'ammoniac.....	0,00002

Evidemment l'anhydride d'histidine avait entièrement et sans décomposition passé à la cathode.

Ionophorèse de l'anhydride aspartique.

L'anhydride avait été préparé selon Fischer (3).

Analyse : azote selon Dumas 12,30, 12,02, moyenne 12,16; calculé 12,17 0/0

Comme l'anhydride aspartique est presque insoluble dans l'eau froide, on plaçait la prise d'essai (350 mg.) directement dans la cellule du milieu et on remplissait les trois cellules d'eau distillée. Un courant de gaz carbonique traversait la liqueur à la cathode.

Après 52 heures d'ionophorèse l'anhydride resté insoluble dans la cellule du milieu était filtré, lavé et pesé (235,9 mg.).

Les liqueurs des trois cellules étaient analysées.

	Correspond. à mg d'anhydride
Azote total : Solution de l'anode 1 mg.....	8,2 mg.
— du milieu 10,3 mg.....	84,5
— de la cathode 2,97 mg..	24,4
Dépôt de la cellule du milieu...	234,9
Total	352,0 mg.

L'anhydride ne montre qu'une phorèse très faible vers la cathode.

Barrage de l'anode.

On ne note jamais de mouvement des dicétopipérazines vers l'anode pendant l'ionophorèse de leurs mélanges avec des acides aminés, mais on peut toujours remarquer leur transport relativement faible vers la cathode. Ce fait peut être expliqué par l'électrosmose, si les dicétopipérazines sont absolument électroneutres; au cas contraire il faut admettre que l'azote imide possède des fonctions faiblement basiques. Nous sommes obligés par ces circonstances à effectuer l'ionophorèse des mélanges hydrolytiques par fractions. Les dicétopipérazines, même à fonctions acides, comme l'acide dicétopipérazine diacétique, ne sont pas transportées vers l'anode; néanmoins les acides aminés à fonctions poly-

(3) B., 1907, 40, 2048.

acides sont dirigées en quantités très faibles (1-3 0/0) probablement grâce à la diffusion vers la cellule anodique de même que les α -aminoacides, et sont oxydés à ce point.

L'n essai avec de la glycine a fourni pendant une ionophorèse de 15 h. avec une cathode en mercure et une densité du courant de 40 mA. les résultats suivants (adjonction d'acide sulfurique d'un pour cent goutte à goutte, sans courant de CO_2 ; surface de la cathode 9 cm^2).

Avant l'ionophorèse :	azote dans la cellule du milieu..	130,5 mg.
Après l'ionophorèse :	— — — ..	9,7 mg. (7,44 0/0)
	— — cathodique.	120,5 mg. (92,3 0/0)
	(y compris 1,95 mg. d'azote de NH_3 (1,49 0/0)	
	azote dans la cellule anodique.	0,9 mg. (0,7 0/0)

Ce phénomène s'accroît quand la durée de l'ionophorèse est prolongée, ce qui se voit lors de l'essai d'ionophorèse de la glycine de longue durée avec cathode en argent et sans acidulation avec l'acide minéral. Comme nous supposons que ce phénomène est causé par la diffusion, nous avons tâché de diminuer celle-ci en plaçant devant la membrane en parchemin de l'anode un tampon assez gros (1-2 cm.) en agar-agar. Dans ces essais la cellule anodique portait à son bout un tube avec rodage. Après avoir attaché le parchemin on remettait le tube à sa place et le remplissait avec de l'agar-agar chaud. Lorsque le tampon se détachait des parois du tube il fallait le remplir de nouveau avec de l'agar fondu. On voit (tabi. I) que grâce à cet arrangement nous avons pu entièrement éviter la diffusion vers l'anode. Nous ne sommes pas parvenus à supprimer par le même procédé la diffusion à la cathode, car le tampon en agar-agar placé entre la cellule du milieu et la cathode se rétrécissait, se détachant très vite des parois et formait des fentes profondes.

TABLEAU I.

Essai avec barrage de l'anode. Ionophorèse de la tyrosine. Sans tampon à l'anode. Densité du courant 8-10 m. A. cm^2 ; surface de la cathode 2,2 cm^2 ; durée 50 h. Solutions de 0,5 0/0 de tyrosine dans l'acide sulfurique à 0,1 0/0.

	Azote selon Kjeldahl	Azote aminé selon Sorensen	Azote de tyrosine selon Zouverkalow
Avant l'ionophorèse....	26,23 mg.	26,5 mg.	25,8 mg.
Après l'ionophorèse :			
Partie du milieu.....	12,95 mg. (49,4 0/0)	—	11,96 mg.
Partie cathodique.....	13,35 (50,9 0/0)	—	13,14
Partie anodique.....	0,5 (1,9 0/0)	—	0,0

Ionophorèse de la tyrosine.

Avec tampon en agar-agar à l'anode (épaisseur 1,5 cm.); densité du courant, 7,9 mA. cm^2 ; durée 42 h.; surface de la cathode, 2,27 cm^2 ; solution de 0,5 0/0 de tyrosine dans l'acide sulfurique de 1 0/0.

TABLEAU II.

	Azote selon Kjeldahl	Azote aminé	Azote de tyrosine selon Zouwerkalow
Avant l'ionophorèse....	28,31 mg.	28,82 mg.	24,1 mg.
Après l'ionophorèse :			
Partie du milieu.....	21,63 mg. (76,4 0/0)	23,3 mg.	20,59 mg.
Partie cathodique.....	7,07 (24,0 0/0)	7,5	5,97
Partie anodique.....	0,0		0,0

Outre les dosages de l'azote total et aminé nous avons effectué dans ces essais le dosage de la tyrosine par colorimétrie de la réaction de Millon selon Zouwerkalow.

Il est intéressant de noter le sort de la tyrosine à l'anode ; il y avait une certaine quantité d'azote en ce point, quoique la réaction de Millon était négative. Evidemment, il s'agissait des restes des molécules de tyrosine, transportées par diffusion à l'anode et oxydées avec perte du groupe phénol.

Lorsque l'anode est barrée par un tampon en agar-agar il n'y a pas de produits azotés à l'anode.

Nous avons choisi un mélange de dicétopipérazine et de tyrosine, que l'on peut facilement doser en présence des dicétopipérazines, pour éprouver le barrage de l'anode par un tampon et pour se faire une idée de la vitesse de l'ionophorèse de cet acide aminé de même que de ce cyclo-anhydride typique. Les essais étaient effectués avec une solution de 0,45 g. d'anhydride de glycine et 0,5 g. de tyrosine dans 100 cm³ d'acide sulfurique à 1 0/0 sans barrage de l'anode et avec barrage de l'agar-agar. La solution du premier essai contenait 30,92 mg. d'azote de tyrosine et 88,42 mg. d'azote de dicétopipérazine. Durée, 48 h.; densité du courant, 7 mA. cm²; courant de CO₂ à la cathode; *sans tampon*.

TABLEAU III.

	Azote total selon Kjeldahl	Azote de tyrosine selon la réaction de Millon
Avant l'ionophorèse :		
Partie du milieu.....	119,28 mg.	29,06 mg.
Après l'ionophorèse :		
Partie du milieu.....	87,99 (73,8 0/0)	20,59
Partie cathodique.....	20,75 (24,9 0/0)	7,03
Partie anodique.....	3,2 (2,7 0/0)	0,0

} 27,62 mg.

Ces résultats montrent clairement, que 20,59 mg. sur 30,92 de l'azote de tyrosine sont restés dans la cellule du milieu, 7,03 mg. ont migré vers la cathode et 3,2 mg. vers l'anode de l'appareil; là ils ont été oxydés et n'ont pu être dosés selon Zouwerkalow.

Dans les conditions de nos essais seulement 7,03 mg. de tyrosine (selon l'azote) ou 22,7 0/0 de l'azote total de la partie du milieu ont été transportés à la cathode en même temps que 22,72 mg. d'azote de dicétopipérazine (25,7 0/0 de l'azote total de la partie du milieu).

Dans un autre essai nous avons versé dans la cellule du milieu une solution contenant 30,92 mg. d'azote provenant de la tyrosine

et 88,42 mg. d'azote de dicétopipérazine. Densité du courant, 9 mA. par cm², surface de la cathode, 2,27 cm²; durée de l'ionophorèse, 42 h.; devant l'anode un tampon en agar-agar.

TABLEAU IV.

	Azote total selon Kjeldahl	Azote de tyrosine selon la réaction de Millon (méthode de Zouverkalow)
Avant l'ionophorèse :		
Partie du milieu.....	419,28 mg.	29,06 mg.
Après l'ionophorèse :		
Resté dans la partie du milieu...	83,09 mg. (19,65 0/0)	19,84 mg.
Passé à la cathode.....	35,98 (30,16 0/0)	9,37
Passé à l'anode.....	0,0	0,0
	119,07 mg.	29,20 mg.

On voit que l'agar-agar fait cesser complètement le transport de la tyrosine à l'anode.

Ionophorèse du glyocolle avec cathode en argent.

Nous avons employé parfois pour l'ionophorèse des hydrolysats protéiques des cathodes en argent ce qui causait une désamination et une accumulation plus élevées. Parfois ce processus était accompagné de pertes d'azote, évidemment à l'état libre. Pour éclaircir les conditions de désamination à la cathode d'argent nous avons entrepris une série d'expériences avec du glyocolle en variant la densité du courant et l'acidulation de la liqueur à la cathode. Nous avons pu constater que la désamination du glyocolle augmente seulement la quantité d'ammoniac; la désamination est provoquée par une densité trop élevée du courant à la cathode.

La prolongation de la durée de l'ionophorèse cause des pertes d'azote sous d'autres formes évidemment à l'anode.

1^{er} essai. — Densité du courant, 40 mA.; surface de l'électrode, 16 cm²; durée, 40 h. Acidnlation goutte à goutte par de l'acide sulfurique à 1 0/0 à la cathode.

Azote selon Kjeldahl :

avant l'ionophorèse dans la partie du milieu.....	130,54 mg.	
après l'ionophorèse, partie du milieu.....	20,3	(15,73 0/0)
— — partie cathodique.....	108,18	ci inclus 1,96 mg. de NH ₃ (1,52 0/0).
— — partie l'anodique (selon Geniberg).	0,8	(0,62 0/0)
Désamination	1,5 0/0.	

2^e essai. — Densité du courant, 1 mA. cm². Passage de CO₂ à la cathode. Durée, 71 h.; surface de la cathode, 16 cm².

Azote selon Kjeldahl :

avant l'ionophorèse, partie du milieu.....	149,07 mg.	
après — — —.....	67,46	(45,25 0/0)
— — — partie cathodique.....	77,19	(NH ₃ 0,07 0/0)
— — — partie l'anodique.....	5,67	(3,8 0/0)
Pas de pertes d'azote.		

3^e essai. — Densité du courant, 10 mA cm². Acidulation avec de l'acide sulfurique. Durée 40 h.

Azote avant l'ionophorèse ; partie du milieu ..	150,19 mg.	
— après — — — ..	38,55	(25,6 0/0)
— — — — — partie cathodique.	112,00	(74,57 0/0), ci inclu 2,60 mg. de NH ₃ (1,78 0/0).
— — — — — partie anodique...	1,00	(0,66 0/0)
Total		151,55 mg.
Pas de pertes d'azote ; désamination 1,78 0/0.		

4^e essai. — Densité du courant, 10 mA cm²; durée 110 h.; surface de la cathode, 1 cm²; sans acide ni courant de CO₂.

Azote avant l'ionophorèse ; partie du milieu.....	150,75 mg.	
— après — — — ..	20,16	(13,37 0/0)
— — — — — partie cathodique ...	119,28	(79,45 0/0)
— — — — — partie anodique.....	2,3	(1,52 0/0)
Total		141,74 mg.
Pertes 9,01 mg. d'azote (5,7 0/0)		

5^e essai. — Densité du courant, 35-40 mA cm²; surface de la cathode, 0,5 cm²; durée, 123 h. Sans acide ni courant de CO₂.

Azote avant l'ionophorèse ; partie du milieu ..	150,53 mg.	
— après — — — ..	29,03	(19,28 0/0)
— — — — — partie cathodique.	116,29	(77,25 0/0), ci inclu 3,72 mg. de NH ₃ (2,46 0/0).
— — — — — partie anodique ..	3,67	(2,43 0/0)
Total		148,99 mg.
Pertes 1,54 mg. (1,04 0/0), désamination 2,46 0/0.		

Ainsi, la cathode d'argent ne possède pas de qualités spécifiques pour la désamination, mais tous les processus qui ont lieu sur la cathode de mercure se manifestent ici d'une manière plus intense. L'acide minéral favorise sensiblement la production d'ammoniac à la cathode.

(Section pour la chimie des protéines de l'Institut Central pour la médecine expérimentale. Directeur : Prof. N. I. GAWRILOW).

N° 104. — Sur la méthode de séparation des dicétopipérazines et des acides aminés dans les hydrolysats protéiques par ionophorèse (4^e communication); par W. S. BALABOUCHEA-POPSOWA, N. J. GAWRILOW, A. J. PARADACHWILI et G. F. JAKOUNINE.

(23.12.1937.)

La séparation des hydrolysats protéiques à l'aide de l'ionophorèse est souvent accompagnée d'une petite augmentation de la quantité d'ammoniac à la cathode, ce qui indique que pendant l'électrophorèse il se produit une désamination des acides aminés.

Il était intéressant d'établir par quelles conditions l'on pourrait

éviter cette désamination et quels sont les aminoacides qui perdent de l'ammoniac en premier lieu sous l'influence du courant électrique.

Nos études ont prouvé que la désamination est grandement influencée par la densité du courant. Quand la densité ne dépasse pas 10-15 mA par cm², les aminoacides, que nous avons étudiés ne libèrent pas d'ammoniac. L'augmentation de la densité du courant et l'acidulation de la liqueur à la cathode par de l'acide minéral provoquent une désamination insignifiante. Il en suit que les conditions que nous avons établies par nos études précédentes, c'est-à-dire une densité du courant ne dépassant pas 10-15 mA et l'acidulation de la liqueur à la cathode par le gaz carbonique, sont des conditions les meilleures pour ce processus.

Après avoir étudié le comportement de différents acides aminés pendant l'ionophorèse et trouvé les conditions les meilleures pour leur transport vers la cathode, nous avons étudié l'effet du passage d'un courant électrique à travers une solution de dipeptides. Il était important d'établir l'absence d'une hydrolyse pendant l'ionophorèse en milieu acide et de trouver les conditions ne provoquant pas de désamination. Les essais ont été effectués avec la glycyl-glycine, la glycyl-alanine et l'alanyl-glycine. Les résultats de ces essais ont montré d'une façon très nette que l'ionophorèse de ces composés n'est pas accompagnée d'hydrolyse ou de désamination.

Cependant, si l'intensité du courant à la cathode dépasse une certaine limite, il y a libération de petites quantités d'ammoniac, ce qui indique, tout comme pour les acides aminés, le commencement de la désamination.

Nos essais nous permettent de tirer la conclusion que pendant l'ionophorèse des hydrolysats protéiques les peptides, et avant tout les dipeptides présents, seront transportés à la cathode sans décomposition en même temps que les acides aminés, si les conditions d'essais sont convenables.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Nous avons employé pour nos essais concernant les acides aminés, les bases hexoniques, un acide monoaminé et les aminoacides dicarboniques. Les expériences étaient effectuées de deux manières : 1° à une densité de courant de 10 mA et 2° à une densité plus élevée (jusqu'à 40 mA). Tous les essais ont été exécutés dans l'appareil pour ionophorèse ordinaire décrit dans notre communication antérieure. Au commencement les liqueurs dans les cellules du milieu, à la cathode et à l'anode, étaient faiblement acidulées avec de l'acide sulfurique $n/10$; pendant l'opération la liqueur cathodique était traversée par un courant de CO₂.

Ionophorèse des bases hexoniques. Lysine (point isoélectrique à pH 9,9).

Nous avons préparé pour les essais une solution contenant 0,5 0/0 de dichlorhydrate de lysine (1,1123 g. dans 200 cm³ d'eau).

1. 80 cm³ de cette solution étaient soumis à l'ionophorèse sous une densité de courant de 10 mA. Surface de la cathode de mercure, 24,6 cm², intensité du courant 250 mA. Durée de l'essai, 11 heures. Pour le second essai avec une densité de 40 mA on a employé 70 cm³ de la solution. Comme il est difficile de maintenir une grande densité de courant en employant une large cathode sans aciduler la solution avec de l'acide minéral, nous avons diminué dans ce deuxième essai la surface de la cathode jusqu'à 2,6 cm² (on posait au fond de la cellule cathodique une compelle de la grandeur exigée avec du mercure. Intensité du courant, 105 mA. Durée, 12 h. 30 (voir tableau 1).

Toutes les valeurs sont calculées pour 200 cm³ de solution initiale.

Remarque. — Les dosages d'azote total dans les parties médiane et cathodique ont été effectués selon Kjeldahl; dans la partie anodique l'azote était déterminé par calcination avec de l'acide phénolsulfurique, et réduction ultérieure avec de la poudre de zinc, parce qu'il pouvait s'y trouver des formes d'azote oxydé. L'azote aminé était déterminé selon Sørensen, l'ammoniac en solution au voisinage de la cathode par distillation sous vide en présence de MgO et titrage de l'excès de l'acide sulfurique 0,01 *n* par voie iodométrique, toujours avec une expérience de contrôle des réactifs.

TABLEAU I.
(Ionophorèse de la lysine).

	Azote total mg.	Azote aminé mg. (sans N de NH ₃)	Azote d'am- moniac mg.	$\frac{\text{NNH}_2}{\text{N total}}$ 0/0
Solution initiale.....	134,7	135,0	—	—
1 ^{er} essai. Densité du courant 10 mA cm ² .				
Solution de l'anode....	—	—	—	—
Solution médiane.....	3,75	—	—	—
Solution cathodique...	130,7	130,3	—	—
	134,5			
2 ^{me} essai. Densité du courant 40 mA cm ² .				
Solution anodique.....	—	—	—	—
Solution méiane.....	8,7	non determ.	—	—
Solution cathodique...	125,3	123,7	1,1	0,82
	134,0			

On voit à l'examen de ce tableau qu'il n'y a pas de désamination à une densité du courant de 10 mA cm² et, qu'au contraire, à 40 mA cm² il commence à s'accumuler de petites quantités d'ammoniac (0,82 0/0 de l'azote total).

Ionophorèse de l'arginine (point isoélectrique à p_H 9,0).

0,9621 g. de monochlorhydrate d'arginine ont été dissous dans 200 cm³ d'eau; 70 cm³ de cette solution ont servi à l'ionophorèse

avec une densité de courant de 10 mA cm². Surface de la cathode, 24,0 cm²; intensité du courant, 250 mA. Durée de l'expérience, 12 heures. Pour l'essai à 40 mA cm² nous avons pris 70 cm³ de la même solution initiale. Surface de la cathode, 2,6 cm², intensité du courant, 105 mA. Durée de l'essai, 6 heures. Ce laps de temps n'avait pas suffi pour le transport de toute l'arginine vers la cathode, une assez grande quantité était restée dans la cellule du milieu (voir tableau 2). Toutes les valeurs sont recalculées pour 200 cm³ de solution initiale.

TABLEAU II.

Ionophorèse d'arginine.

	Azote total mg.	Azote aminé (sans azote de NH ₃) mg.	Azote d'ammoniac mg.	$\frac{\text{N de NH}_3}{\text{N total de la}} \\ \text{solution initiale}$ 0/0
Solution initiale.....	256,4	60,3	0,5	0,19

1^{er} essai, densité du courant 10 mA cm².

Solution anodique.....	—	—	—	—
Solution médiane.....	1,9	—	—	—
Solution cathodique...	254,3	61,0	0,6	0,23
En tout	256,2			

2^{me} essai, densité du courant 40 mA cm².

Solution anodique.....	—	—	—	—
Solution médiane.....	76,2	18,0	—	—
Solution cathodique...	180,2	42,4	1,79	0,7
En tout	256,4	60,4		

Malgré la courte durée de l'ionophorèse l'arginine aussi donne un peu d'ammoniac lorsqu'on force la densité du courant jusqu'à 40 mA (0,5 0/0 de l'azote total).

Ionophorèse de l'histidine (point isoélectrique à pH 7,7).

Prise d'essai 0,7308 g. de dichlorhydrate d'histidine dans 200 cm³ d'eau. Pour l'ionophorèse avec une densité de 10 mA cm² on a employé 150 cm³ de cette solution. Surface de la cathode, 24,6 cm², intensité du courant 250 mA. Durée de l'expérience 11 h. 15.

Pour l'ionophorèse avec une plus haute densité du courant on a pris une partie définie de la solution de cathode après le premier essai. Densité du courant 30 mA cm², surface de la cathode, 24,6 cm², durée, 14 h. 30.

Toutes les valeurs sont calculées pour 150 cm³ de solution.

TABLEAU III.

Ionophorèse de l'histidine.

	Azote total mg.	Azote aminé mg.	Azote d'ammoniac mg.	Histidine calculée à partir de l'azote
Solution initiale.....	101,4	28,8	—	374,5
1^{er} essai. Densité du courant, 10 mA cm².				
Solution anodique.....	—	—	—	—
Solution médiane.....	3,6	—	—	13,3
Solution cathodique...	98,3	27,8	—	363,0
	101,9			376,3
2^{me} essai. Densité du courant, 30 mA cm².				
Solution initiale.....	98,3	27,8	—	363,0
Solution anodique.....	—	—	—	—
Solution médiane.....	3,5	—	—	12,9
Solution cathodique...	95,0	26,0	—	350,8
	98,5			363,7

Nous n'avons pas noté d'élimination d'ammoniac pendant l'ionophorèse de l'histidine à de plus grandes densités du courant. Pour nos essais d'ionophorèse d'acides monocarboniques monoaminés, nous avons employé un acide aminé à chaîne longue (valine).

Ionophorèse de la valine (point isoélectrique à p_H 6,0).

Le premier essai à une densité de 10 mA cm². et avec une cathode de 2,5 cm² de surface a duré 47 heures.

Le second essai à 40 mA et avec une électrode de 0,28 cm² de surface fut effectué pendant 38 heures.

TABLEAU IV.

Ionophorèse de la valine.

	Azote total mg.	Azote aminé mg.	Azote d'ammoniac mg.	N d'ammoniac N total 0/0
Ionophorèse avec une densité du courant de 10 mA cm².				
Solution initial.....	156,0	152,2	—	—
Solution anodique.....	—	—	—	—
Solution médiane.....	2,4	1,8	—	—
Solution cathodique...	154,0	146,9	—	—
	156,4	148,7		
En tout	156,4	148,7		
Ionophorèse à 40 mA cm².				
Solution initial.....	164,2	161,7	—	—
Solution anodique.....	2,2	—	—	—
Solution médiane.....	14,3	14,4	—	—
Solution cathodique...	148,9	142,9	0,46	0,28
	165,4	157,3		
Total	165,4	157,3		

On voit à partir de ce tableau que la valine se laisse transporter assez vite à la cathode et qu'une densité de courant de 40 mA ne produit que des traces d'ammoniac. Cela montre qu'elle est plus stable que le glycocolle, ce à quoi l'on pouvait s'attendre.

Ionophorèse de l'acide glutaminique (point isoélectrique à pH 3,2).

1. Ionophorèse avec une densité de 10 mA cm^2 . Surface de la cathode, 2,5 cm^2 . Durée de l'expérience, 76 h. 30.

2. Ionophorèse avec 40 mA cm^2 . Surface de la cathode, 0,28 cm^2 . Durée de l'expérience, 72 h. 30.

TABLEAU V.

Ionophorèse de l'acide glutaminique.

	Azote total mg.	Azote aminé mg.	Azote d'ammoniac mg.	N d'ammoniac N total de la solution initiale 0/0
I. Densité du courant 10 mA cm^2 .				
Solution initiale.....	101,4	96,9	—	—
Solution anodique.....	0,7	—	—	—
Solution médiane.....	22,4	21,3	—	—
Solution cathodique...	78,5	76,6	—	—
Total	101,6	97,9		
II. Densité du courant 40 mA cm^2 .				
Solution initiale.....	96,8	92,5	—	—
Solution anodique.....	0,5	—	—	—
Solution médiane.....	52,2	51,5	—	—
Solution cathodique...	43,5	40,9	0,89	0,9
Total	96,2	92,4		

Cet essai prouve que l'acide glutaminique est transporté beaucoup plus lentement vers la cathodes que les acides monocarboniques monoaminés et bien plus que les bases hexoniques. L'acide glutaminique montre la même tendance que les autres aminoacides à se désaminer un peu à mesure que la densité du courant augmente.

Ionophorèse de l'acide aspartique (point isoélectrique à pH 2,8).

Ces essais ont été effectués dans l'appareil ordinaire avec cathode de mercure, mais en place de membrane cathodique on a employé une vessie animale tannée par de la formoline, car des expériences préalables nous avaient montré que l'acide aspartique qui est peu soluble dans l'eau se dépose au fur et à mesure sur la membrane en parchemin du côté de la cellule médiane et la membrane finit par crever.

Le premier essai a été effectué dans des conditions ordinaires sans ajouter de l'acide minérale. Durée, 74 h. 40.

TABLEAU VI.

	Azote total mg.	Azote aminé mg.	Remarques
Solution initiale.....	53,3	51,6	—
Solution anodique.....	0,2	—	—
Solution médiane.....	50,5	47,9	$p_H = 2$
Solution cathodique...	3,9	2,8	
	54,6	50,7	

On peut déduire de ces résultats qu'en solution peu acide (courant de CO_2) l'acide aspartique reste dans la cellule médiane; la réaction de cette solution après l'expérience était $p_H = 2$. Pour cette raison nous avons entrepris un second essais à la même densité de courant, mais en acidulant constamment la solution cathodique avec de l'acide sulfurique à 5 0/0. Durée, 71 h. 30.

TABLEAU VII.

	Azote total mg.	Azote aminé mg.	Azote d'ammoniac mg.	$\frac{\text{N de NH}_3}{\text{N total}}$ 0/0
Solution initiale.....	53,3	51,6	0,26	0,48
Solution anodique.....	0,3	—	—	—
Solution médiane.....	32,6	30,7	—	—
Solution cathodique ...	22,8	19,3	1,7	3,2
	55,7	50,0		

Quand la solution est plus acide (beaucoup plus acide que le point isoélectrique) l'acide aspartique est transporté quoique très lentement vers la cathode; mais en même temps la forte acidulation entraîne une accumulation assez notable d'ammoniac.

Pour les essais d'ionophorèse des dipeptides nous avons employé le même appareil avec cathode de mercure. Conditions d'essais : légère acidulation initiale des solutions anodique, médiane et cathodique avec de l'acide sulfurique 0,1*n* et passage de CO_2 durant tout l'essai.

Pour le premier essai la densité du courant était de 10 mA. cm^2 et la surface de la cathode atteignait 30 cm^2 . Intensité du courant, 300 mA, durée de l'ionophorèse, 58 h.

On voit à partir des résultats de cet essai qu'en milieu peu acide le dipeptide se comporte comme les acides aminés et migre vers la cathode sans être hydrolysé, ce qu'on peut déduire du rapport inchangé de l'azote aminé. A une densité de 10 mA il n'y a pas de libération d'ammoniac dans la partie cathodique.

L'ionophorèse de la glycyl-alanine a été conduite dans les mêmes conditions. Surface de la cathode, 30 cm^2 , intensité du courant 300 mA, durée, 82 heures.

Les résultats ont été les mêmes qu'avec la glycyl-glycine; l'io-

nophorèse ne provoque pas d'hydrolyse du dipeptide; la quantité d'ammoniac n'augmente pas. (La solution cathodique contenait, après l'essai, la même quantité d'ammoniac qu'au commencement de l'expérience.)

Enfin nous avons effectué l'ionophorèse de l'alanyl-glycine avec la même densité du courant. Conditions d'essai : surface de la cathode 30 cm², intensité du courant 300 mA, durée 78 heures.

Cet espace de temps n'avait pas suffi pour le transport de tout le dipeptide vers la cathode (18 0 0 étaient restés dans la cellule médiane. Cependant les résultats de cet essai montrent que la marche de la réaction est la même que dans les cas précédents : point d'hydrolyse du dipeptide et point de désamination. Les données des essais d'ionophorèse des dipeptides à une densité de 10 mA sont indiquées dans le tableau suivant (n° 8).

TABLEAU VIII.

	Azote total mg.	Azote aminé mg.	Azote d'am- moniac mg.	$\frac{\text{N de NH}_3}{\text{N total de}} \frac{\text{solution initiale}}{0,0}$	$\frac{\text{N aminé}}{\text{N total}} \frac{0,0}{0,0}$
Ionophorèse de glycyl-glycine à 10 mA cm².					
Solution initiale.....	122,9	62,7	—	—	51
Solution anodique.....	0,2	—	—	—	—
Solution médiane.....	16,8	9,8	—	—	—
Solution cathodique...	106,0	58,5	—	—	50,5
Total	123,0	63,3			
Ionophorèse de glycyl-alanine à 10 mA cm².					
Solution initiale.....	121,7	58,2	1,6	1,3	47,8
Solution anodique.....	0,4	—	—	—	—
Solution médiane.....	9,9	5	—	—	—
Solution cathodique ...	109,2	49,8	1,8	1,4	45,6
Total	119,5	54,8			
Ionophorèse d'alanyl-glycine à 10 mA cm².					
Solution initial.....	292,8	139,5	1,4	0,48	47,6
Solution anodique.....	0,7	—	—	—	—
Solution médiane.....	52,8	24,4	—	—	—
Solution cathodique...	238,6	112,6	1,7	0,58	47,2
Total	292,1	137,0			

Pour monter l'effet d'une densité de courant plus élevé sur l'ionophorèse des dipeptides nous avons effectué un essai avec de la glycyl-glycine à 35 mA cm².

Conditions d'essai : surface de la cathode 10,7 cm², intensité du courant 375 mA, durée de l'ionophorèse 65 h.

TABLEAU IX.

Ionophorèse de glycyl-glycine avec une densité de courant de 35 mA cm².

	Azote total mg.	Azote aminé mg.	Azote d'am- moniac mg.	$\frac{\text{N de NH}_3}{\text{N total de}} \\ \text{solution initiale}$ 0/0	$\frac{\text{N aminé}}{\text{N total}}$ 0/0
Solution initiale.....	123,2	01,3	—	—	49,8
Solution anodique.....	0,47	—	—	—	—
Solution médiane.....	1,3	0,6	—	—	—
Solution cathodique...	122,9	60,9	0,86	0,7	48,5
Total	124,6	61,5			

On voit à l'examen de ces chiffres que l'augmentation de la densité du courant provoque une accumulation insignifiante d'ammoniac dans la solution cathodique mais on ne remarque pas d'hydrolyse.

Conclusions.

1. Pendant l'ionophorèse des bases hexoniques, des vaines et des acides glutaminique et aspartique la densité du courant ne doit pas dépasser 10-15 mA cm².

2. La réaction de la solution à la cathode doit être maintenue acide par un courant de CO₂. L'addition d'acide minéral à la cathode favorise la désamination des acides aminés. (V. la communication N 3).

3. L'acide aspartique migre très lentement vers la cathode. Il ne suffit pas pour cet acide de l'acidité maintenue ordinairement dans la solution. Il est nécessaire d'aciduler plus fortement, ce qui entraîne une certaine désamination.

4. Les dipeptides passent pendant l'ionophorèse entièrement à la cathode sans être hydrolysés.

5. Si l'on se tient aux conditions favorables pour l'ionophorèse des dipeptides (acidulation initiale avec de l'acide sulfurique 0,1 n et passage d'un courant de CO₂ à travers la solution à la cathode), il n'y a pas de libération d'ammoniac dans la solution cathodique à une densité de 10 mA.

6. Si la densité monte jusqu'à 35-40 mA cm² il se produit une désamination insignifiante, qui est signalée par l'apparition de petites quantités d'ammoniac.

[Section de chimie protéique de l'Institut central pour la médecine expérimentale (V.I.E.M.).
(Direction du professeur N. J. Gawrilow)].

N° 105. — Sur la déformation des angles valentiels. Structure et absorption des dérivés des oximes; par M^{me} RAMART-LUCAS et J. HOCH.

(11.2.1938.)

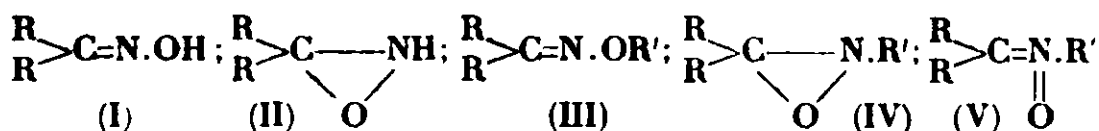
Les recherches faites en vue de déterminer la structure des oximes ont conduit à penser que ces corps peuvent exister non seulement sous les formes tautomères oxime et iso-oxime mais encore qu'ils possèdent une isomérisie d'un genre spécial qui est due soit à une déformation des angles valentiels, soit à une modification de leur structure électronique; cette isomérisie n'a été mise en évidence jusqu'ici que par des mesures d'absorption. Il était difficile toutefois d'énoncer des conclusions précises d'après les mesures d'absorption des oximes par suite de la présence des formes tautomères dans les solutions.

Dans ce mémoire se trouvent exposées les déterminations faites sur l'absorption des dérivés des oximes (oximes O et N-substituées) qui ne peuvent prendre des formes tautomères. Leur structure a été établie à la fois par des mesures d'absorption et par des méthodes chimiques. Ces recherches ont permis de confirmer que les oximes existent non seulement sous les formes oxime et iso-oxime mais encore sous une forme particulière (forme « transparente ») dans laquelle le « couplage » entre le groupe fonctionnel et le reste de la molécule est nul.

Dans un précédent mémoire nous avons exposé (1) comment, après une étude spectrale effectuée par l'un de nous, avec M^{me} Gruwez (2), puis avec M^{me} Bruzeau (3), sur des oximes de séries très différentes, on était arrivé à cette conclusion que, en solution ou à l'état liquide, ces corps peuvent exister sous deux formes qui avaient été désignées respectivement sous les noms de formes « absorbante » et « transparente ».

L'absorption de la forme « absorbante » correspond à celle de corps pour lesquels il existe un couplage important entre la fonction oxime et le radical auquel cette fonction se trouve liée. Ces corps ont des spectres tout à fait semblables (forme et position des bandes d'absorption) à ceux des dérivés éthyléniques obtenus en remplaçant, dans les oximes, le groupe fonctionnel par une fonction éthylénique (4). On peut par suite attribuer à ces corps la structure (I) qui est généralement attribuée aux oximes.

Les oximes « transparentes » ont des spectres qui ressemblent à ceux des substances dans lesquelles le groupe oxime n'exerce du point de vue de l'absorption qu'une influence très faible sur le radical auquel il est fixé (le couplage est sensiblement nul). L'absorption de ces corps est analogue à celle des composés dans lesquels le carbone de la fonction oxime est saturé, comme c'est le cas pour la structure iso-oxime (II).



Les recherches de M. et M^{me} Freymann (5) sur l'absorption, dans le proche infra-rouge, de ces mêmes oximes (liquides ou dissoutes) ont confirmé l'existence de la forme iso-oxime qui fut mise en évidence par la présence, dans le spectre de ces corps, de la bande du groupe NH qui n'existe que pour la structure (II); dans les mêmes conditions, il n'a pas été possible de déceler la présence de cette bande dans les spectres des solutions de la forme « absorbante ».

Cependant, d'après ces mesures, la proportion de la forme iso-oxime est en général faible et ne dépasse pas environ 30 0/0. Or, d'après leurs spectres d'absorption dans l'ultra-violet, les solutions de la forme « transparente » des oximes devraient contenir la forme iso-oxime presque pure.

Cette anomalie ne peut s'expliquer que ou bien s'il se produit un réarrangement électronique dans les atomes qui constituent le groupe fonctionnel, ou bien encore si le « couplage » entre la fonction oxime et le chromophore, sur lequel cette fonction se trouve fixée, est modifié par une déformation des angles valentiels. On connaît, en effet, de nombreux cas où des variations d'absorption ne peuvent être interprétées que par l'une ou l'autre de ces causes.

Il était toutefois assez difficile de tirer des conclusions nettes à la suite des mesures d'absorption effectuées sur les oximes par le fait que ces corps se trouvent vraisemblablement en équilibre à l'état liquide ou dissous sous les deux formes (I) et (II).

Nous avons entrepris l'étude chimique et spectrale des dérivés de substitution des oximes (lesquels ne peuvent présenter de phénomène de tautomérie) afin de rechercher si, en dehors des structures (III) et (V) qui leur sont généralement attribuées, ces corps ne sont pas susceptibles de prendre d'autres formes.

Cette recherche devait par ailleurs nous permettre, par l'étude des dérivés de substitution de la forme « transparente » des oximes, de préciser la structure de ces dérivés et par suite celles de oximes.

Toutes les recherches concernant la structure des dérivés des oximes n'avaient, semble-t-il, été faites que sur des substances dérivant d'oximes dont on ne connaît que la forme « absorbante ». Ces recherches ont donné lieu à une longue suite de travaux dont nous résumons l'essentiel des conclusions.

Si la conception stéréochimique de Hantzsch et Werner permettait de concevoir l'existence, pour la para nitrobenzaldoxime, de deux dérivés méthylés isomères dans lesquels le groupe CH₃ est lié à l'oxygène et qui seraient les deux stéréoisomères correspondant à la formule (IV) (*), elle ne pouvait expliquer l'existence d'un troisième isomère dans lequel le groupe CH₃ est lié à l'azote. On attribua tout d'abord à cet isomère la forme iso-oxime de Beckmann (VII).

Forster et Holmès (6), après une étude des propriétés du méthylisonitrosocamphre, proposèrent pour ce composé la formule (VIII),

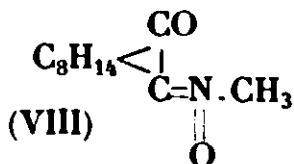
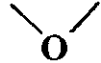
(*) Il faut signaler que cette structure (IV) avait été attribuée précisément à des corps qui, en réalité, ainsi que nous avons pu le constater d'après leur absorption possèdent la structure (V).



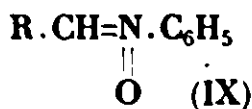
(VI)



(VII)



(VIII)



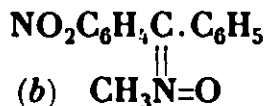
dans laquelle l'azote est pentavalent. Angeli, Alessandri et Afazzi-Mancini (7) admirent plus tard cette même structure pour les N-phényl-oximes et leur attribuèrent la formule (IX).

Les raisons pour lesquelles ils écartent la formule de Beckmann sont les suivantes : contrairement aux oxydes d'éthylène, les dérivés N-substitués sont instables vis-à-vis de MnO_4K . De plus, l'action du bromure de phénylmagnésium sur la N-phénylbenzaldoxime donne une α -phényl- β -diphénylméthylhydroxylamine ; cette réaction est tout à fait semblable à celle que l'on observe quand on traite la benzylidène aniline par le bromure de phénylmagnésium.

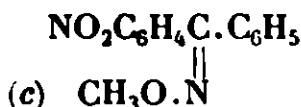
Enfin, O. L. Brady et ses collaborateurs (8) ont fait une étude très complète des dérivés de substitution des oximes et sont arrivés aux mêmes conclusions. En particulier, ils ont isolé les quatre dérivés méthylés isomères de la para nitrobenzophénone oxime.



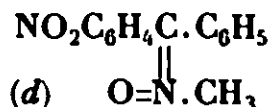
(a)



(b)



(c)



(d)

La constitution de ces oximes a été déterminée par la nature des produits qu'elles donnent quand on les traite par HI. Avec les deux oximes (a) et (c) on obtient quantitativement de l'iodure de méthyle, avec les oximes (b) et (d) il se forme de la méthylamine. Ajoutons encore que les mesures d'absorption effectuées sur les N-méthylbenzaldoximes et N-méthylnitrobenzaldoxime par O. L. Brady (9) confirment entièrement les structures ainsi proposées pour les dérivés N-méthylés des oximes.

Nous donnons ici, sous forme de tableau, la liste des produits étudiés en indiquant les méthodes qui ont été utilisées pour les obtenir.

Dérivés benzylés des oximes

P.E.

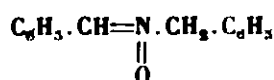
P.F.

Méthodes de préparation

Dérivés de la benzaldoxime.

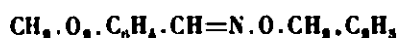


187°/17 mm.

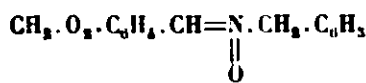
Oxime solée + $\text{ClCH}_2.\text{C}_6\text{H}_5$
Aldéhyde + $\text{NH}_2.\text{O}.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5$ 

82°

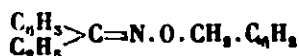
Oxydation de $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{N}.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5$
Aldéhyde + $\text{HO}.\text{NH}.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5$

Dérivés de la méthylènedioxy-8.4-benzaldéhyde.

55° Aldéhyde + $\text{NH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
Oxime sodée + $\text{ClCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$



121° Aldéhyde + $\text{HO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

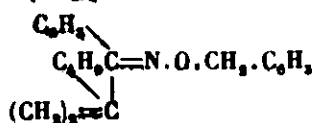
Dérivé de la propiophénone-oxime.

195°/22 mm.

Oxime sodée + $\text{ClCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
Cétone + $\text{NH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

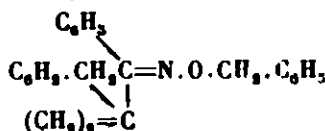
Dérivés des trialcylacétophénone-oximes.

41° Oxime sodée + $\text{ClCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
Cétone + $\text{NH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

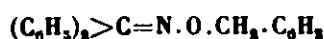


200°/15 mm.

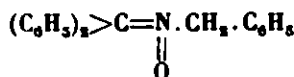
Oxime sodée + $\text{ClCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
Cétimine + $\text{NH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$



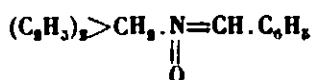
82° Oxime sodée + $\text{ClCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
Cétone + $\text{NH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

Dérivés de la benzophénone-oxime.

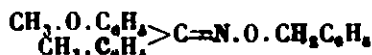
61° Oxime sodée + $\text{ClCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
Cétimine + $\text{NH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$



119° Cétimine + $\text{HO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

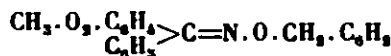


161° Oxime sodée + $\text{ClCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

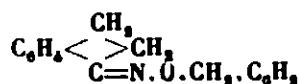
Dérivés de la 4-Méthyl-4'-méthoxybenzophénone-oxime.

71° Oxime sodée + $\text{ClCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

115° Cétimine + $\text{NH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

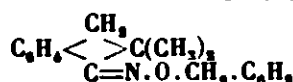
Dérivé de la méthylènedioxy-8.4-benzophénone-oxime.

84° Oxime sodée + $\text{ClCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
Cétimine + $\text{NH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

Dérivés de l'indanone-oxime et de la diméthylindanone-oxime.

210°/13 mm.

Oxime sodée + $\text{ClCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
Cétone + $\text{NH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$



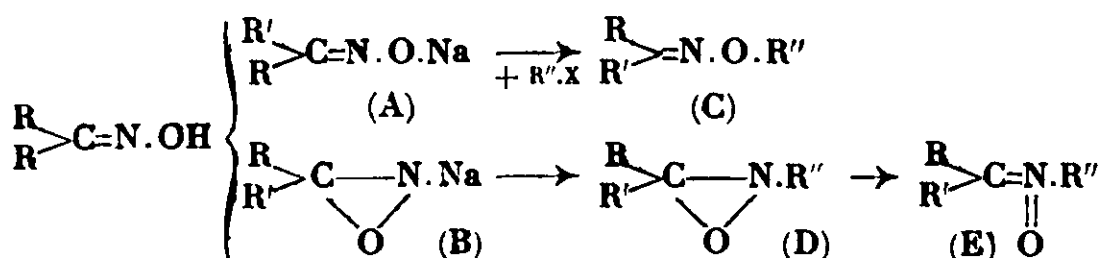
200°/13 mm.

Oxime sodée + $\text{ClCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

La préparation de chacune de ces substances a été dans beaucoup de cas réalisée par deux procédés différents. La détermination de leur structure a été faite à la fois par des méthodes chimiques et par l'analyse spectrale.

Les méthodes de synthèse qui ont été utilisées sont les suivantes : 1° alcoylation directe des oximes par action des halogénures d'alcoyles sur les oximes sodées; 2° condensation des dérivés O et N-alcoylés de l'hydroxylamine sur les aldéhydes et les cétones ou sur leurs cétimines.

En partant d'une oxime de structure (I), la première de ces méthodes nous a souvent donné un mélange de dérivés N-substitué et O-substitué. Il faut, par suite, admettre que l'oxime sodée se trouve en équilibre sous les deux formes A et B conduisant respectivement aux dérivés alcoylés C et D, la forme D s'isomérisant en la forme E.



Il paraît en être de même lorsque l'on part d'une oxime qui, d'après son absorption, possède la forme « transparente ». Les mesures faites sur les mélanges liquides obtenus par alcoylation directe conduisent à cette conclusion. Toutefois, nous n'avons pu jusqu'ici obtenir au cours de ces réactions les deux formes à l'état solide.

Le second groupe de méthodes de synthèse ne donne dans chaque cas qu'un seul dérivé alcoylé, celui-ci pouvant parfois subir par la suite une transposition intramoléculaire qui consiste en une migration d'un hydrogène accompagnée d'un déplacement d'une double liaison.



L'étude de l'absorption de ces composés a permis de préciser leur structure et par suite celle des oximes qui leur correspond.

Les bandes d'absorption des dérivés N-substitués des oximes sont situées plus près du visible et ont une intensité d'absorption plus élevée que celle des dérivés O-substitués isomères. Les spectres de ces substances s'accordent tout à fait avec les formules par lesquelles on les représente ordinairement (V). La comparaison de leur spectre avec celui des oximes qui auraient la même structure ne peut être faite, les oximes n'étant pas connues sous cette forme.

En ce qui concerne les dérivés O-substitués des oximes qui possèdent la forme « absorbante », nous avons constaté que leurs spectres sont très voisins de ceux des oximes dont ils dérivent (*ce qui indique une même structure*).

Or, il a été établi que ces spectres correspondent à une des substances dans lesquelles le carbone de la fonction oxime se trouve

lié par deux liens valentiels à l'azote (4). Il faut par suite admettre que les dérivés O-substitués des oximes « absorbantes » possèdent bien la formule qui leur est ordinairement attribuée.

Dans le cas où les dérivés des oximes « transparentes » ont pu être isolés à l'état solide ou bien encore lorsqu'ils ont été obtenus par action des cétones sur l'O-benzylhydroxylamine, les courbes d'absorption de ces substances sont, ici encore, tout à fait semblables aux oximes « transparentes » dont ils proviennent. Lorsque les composés préparés par alcoylation des oximes « transparentes » sodées sont liquides (et ne peuvent par suite être purifiés que par distillation), leur absorption révèle que l'on est en présence d'un mélange contenant surtout de la forme « transparente », à côté d'un produit plus absorbant que nous supposons être l'isomère N substitué.

L'hydrogénation des dérivés des oximes par le sodium et l'alcool absolu qui, d'après leur absorption, ont la forme « transparente », conduit à leur attribuer la même formule que celle des dérivés O-substitués des oximes ayant la forme « absorbante ».

Nous avons en effet obtenu une amine primaire et de l'alcool benzylique, alors que, dans les mêmes conditions, les oximes N-substituées donneraient des amines secondaires (voir la partie expérimentale).

On est donc conduit à admettre que les dérivés O-substitués des oximes ayant soit la forme « transparente », soit la forme « absorbante » doivent avoir la même formule quand on utilise les schémas par lesquels nous représentons les corps organiques, et possèdent la même structure que les oximes dont ils dérivent.

Pourtant la différence importante, à la fois dans la « couleur » et dans le comportement chimique entre les oximes « transparentes » (et leurs dérivés) et les oximes « absorbantes » (et leurs dérivés) ne peut s'expliquer que par une isomérisie d'une nature spéciale que l'un de nous a mis en évidence par l'analyse spectrale et qui résulterait soit d'une déformation des angles valentiels, soit d'un réarrangement électronique des atomes qui forment le groupe fonctionnel.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. Mesures d'absorption.

Toutes les déterminations spectrales ont été effectuées sur les solutions alcooliques des substances étudiées aux concentrations de N/100 et N/1000. Les courbes ont été tracées en portant en ordonnées les logarithmes des coefficients d'absorption et en abscisses les fréquences avec indication des longueurs d'ondes correspondantes.

Dérivés de la benzaldoxime. — Sur la fig. 1 se trouvent tracées les courbes de la benzaldoxime (courbe 1), de l'O-benzylbenzaldoxime $C_6H_5CH=N.O.CH_2C_6H_5$ obtenue : 1° en traitant la benzaldéhyde par $NH_2.O.CH_2C_6H_5$ (courbe 2); 2° par action du chlorure de benzyle sur la benzaldoxime sodée (courbe 3).

Le spectre du dérivé O-benzylé obtenu par condensation de l'O-benzylhydroxylamine avec la benzaldéhyde, est semblable comme position et forme des bandes à celui de la benzaldoxime. La

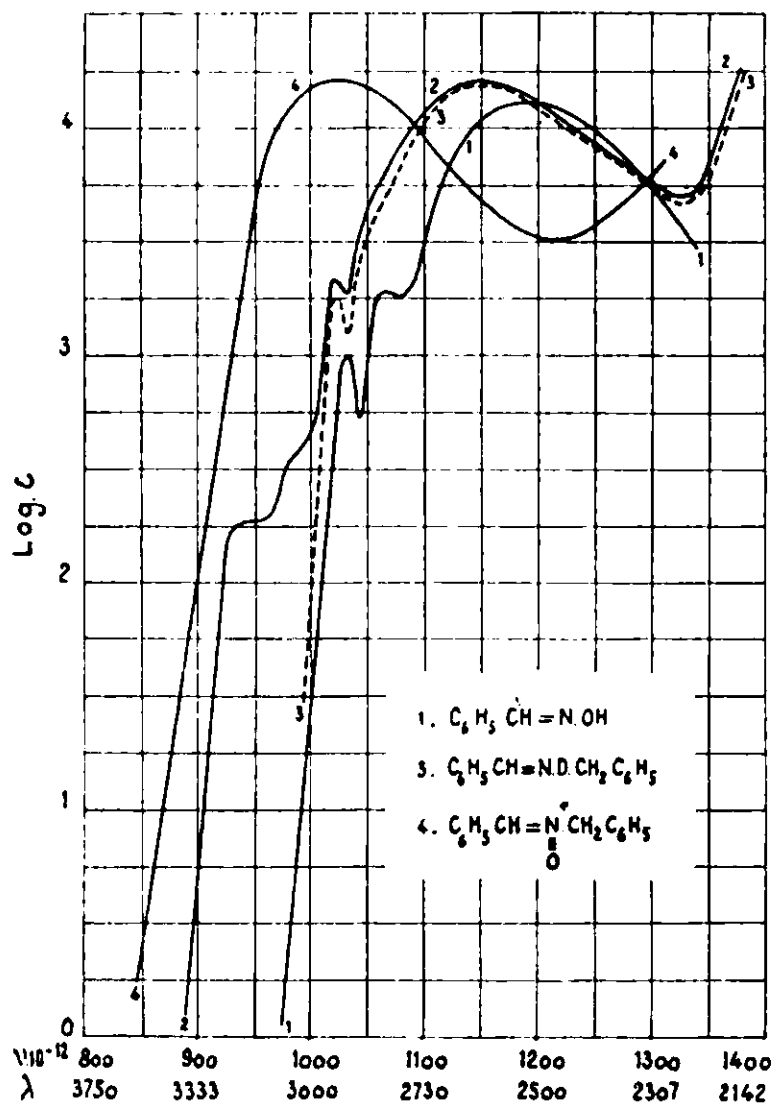


Fig 1

courbe du composé obtenu en benzylant la benzaldoxime sodée correspond à un mélange d'O-benzylbenzaldoxime (qui est liquide et ne peut par suite être purifiée que par distillation) et d'un produit plus absorbant qui est vraisemblablement le dérivé N-benzylé (l'alcoylation des oximes sodées donne généralement un mélange de dérivés O- et N-substitués) (voir la partie théorique).

La même figure contient la courbe de la N-benzylbenzaldoxime $C_6H_5CH=N-CH_2C_6H_5$ (P. F. 82°) (courbe 4). Les bandes d'absorption



de ce corps se trouvent situées plus près du visible et possèdent une intensité d'absorption plus élevée que les bandes de son isomère. Cette différence de spectres est tout à fait en accord avec la différence de structure de ces deux isomères.

Dérivés de la 3.4-méthylène-dioxybenzaldoxime. — La fig. 2

contient les courbes de la 3.4-méthylènedioxybenzaldoxime $\text{CH}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}=\text{NOH}$ (P. F. 110°) (courbe 1), celle de son dérivé O-benzylé $\text{CH}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}=\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (P. F. 55°) (courbe 2) et enfin celle de son dérivé N-benzylé $\text{CH}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}=\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (P. F. 121°) (courbe 3).

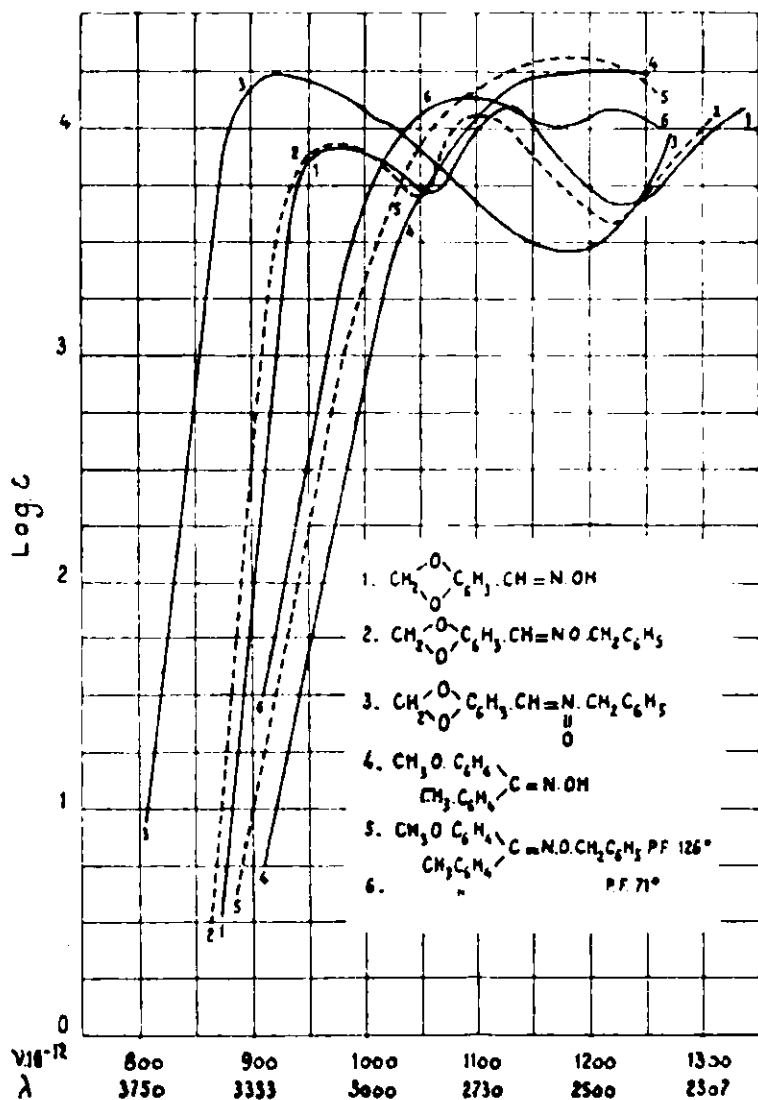


Fig. 2

Ici encore, le dérivé O-benzylé possède un spectre tout à fait semblable à celui de l'oxime dont il dérive, ce qui correspond à une analogie de structure. La courbe du dérivé N-substitué se trouve plus proche du visible et possède un coefficient d'absorption plus élevé que celle de son isomère O-substitué.

Il est à remarquer que la courbe de la N-benzyl-3.4-méthylènedioxy-benzaldoxime est notablement différente de celle de la benzaldoxime ce qui confirme la structure qu'on lui attribue. En effet, s'il s'était produit un déplacement de la double liaison (comme cela a été constaté dans le cas de la benzylbenzophénone-oxime)

donnant ainsi un composé $\text{CH}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, la courbe

d'absorption de ce corps eût été très voisine de celle de la N-benzylbenzaldoxime puisque ces deux substances possèdent le chromophore $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{N}$ qui communique sa « couleur » à la molécule,

l'influence du radical $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2$ étant faible.

Dérivés de la propiophénone oxime. — Les dérivés de la propiophénone oxime sont liquides et ne peuvent être purifiés que par distillation.

Sur la fig. 3 se trouvent tracées les courbes de la propiophénone oxime (courbe 1), celle de son dérivé O-benzylé obtenu en traitant la cétone par l'O-benzylhydroxylamine (courbe 2) et celle du composé obtenu en benzylant l'oxime sodée (courbe 3).

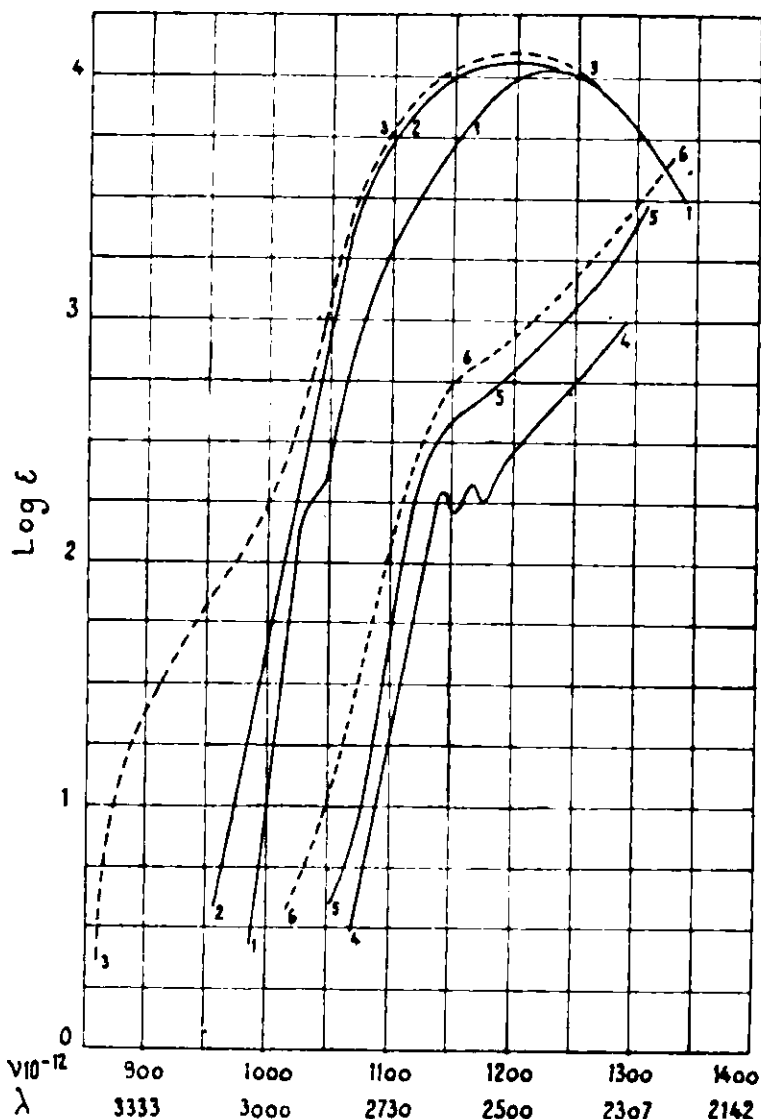


Fig. 3

On constate que ce dernier produit est constitué par le dérivé O-benzylé contenant une substance plus absorbante qui est très

vraisemblablement le dérivé N-benzylé (que nous n'avons pu ni isoler de ce mélange, ni préparer par une autre méthode).

Dérivés de la benzophénone-oxime. — Les courbes de la benzophénone-oxime (P. F. 143°) (courbe 1), de son dérivé O-benzylé $(C_6H_5)_2 > C=N.O.CH_2.C_6H_5$ (P. F. 61°) (courbe 2), de son dérivé N-substitué $(C_6H_5)_2 > C=N.CH_2.C_6H_5$ (P. F. 119°) (courbe 3) et, enfin,

la courbe du produit d'isomérisation du dérivé précédent $(C_6H_5)_2 > CH-N=CH.C_6H_5$ (P. F. 161°) (courbe 4) se trouvent tracées sur la fig. 4.

L'oxime et son dérivé O-benzylé ont des spectres analogues, ils ne se différencient que par une variation assez faible dans la position des bandes et dans l'intensité d'absorption.

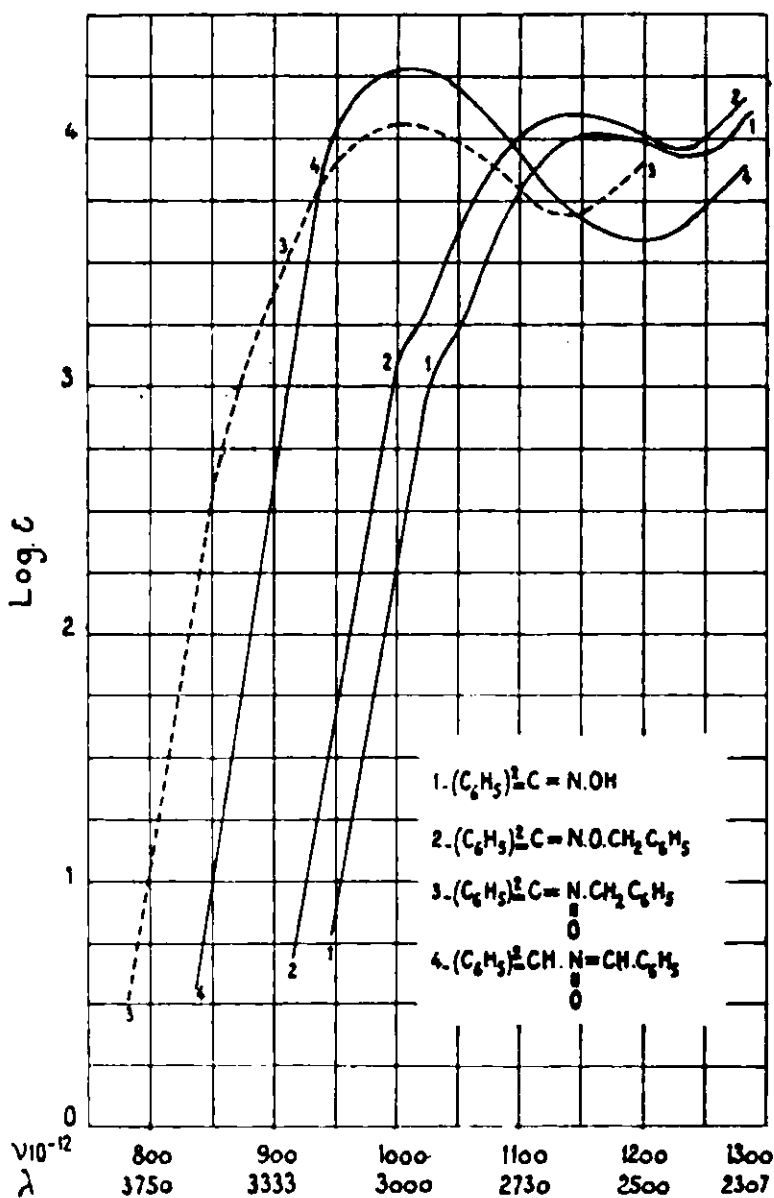


Fig 4

La courbe du dérivé N-substitué se trouve fortement reculée vers le visible par rapport à celle de son isomère O-substitué.

Le spectre du produit fondant à 161° est pratiquement identique à celui de la N-benzylbenzaldoxime. Ceci indique que les deux produits possèdent le même groupe $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N}-$, puisque c'est en



fait le chromophore qui donne la « couleur » à la benzyladoxime, le radical benzyl n'exerçant qu'une faible influence sur le spectre d'un produit aussi absorbant. Il s'ensuit que les mesures d'absorption confirment nettement la formule que l'on attribue au corps fondant à 161° (comparée à l'influence qu'exerce le groupe $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N}-$ du point de vue de l'absorption, celle du diphényl-

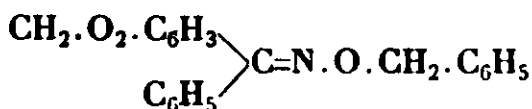


méthyle est très faible).

Dérivés de la 4-méthyl-4'-méthoxy-benzophénone-oxime. — La fig. 2 contient les courbes de l'oxime (courbe 4), de son dérivé O-benzylé $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} > \text{C}=\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (P. F. 115°) (courbe 5) et celle de son isomère (P. F. 71°) (courbe 6).

La faible différence d'absorption qui existe entre les deux dérivés benzylés isomères permet d'écarter l'hypothèse que l'un serait le dérivé O-substitué et l'autre le dérivé N-substitué. On est ainsi conduit à penser que les substances sont des stéréoisomères syn et anti.

Dérivé de la 3.4-méthylènedioxybenzophénone-oxime. — Nous donnons sur la fig. 5 les courbes d'absorption de l'oxime (P. F. 143°) (courbe 1), et celle de son dérivé O-benzylé :



(P. F. 84°) (courbe 2). Ici encore, on constate une grande analogie entre le spectre de l'oxime et celui de son dérivé O-substitué. Il ne nous a pas été possible de préparer le dérivé N-benzylé.

Dérivés des triacylacétophénone-oximes. — Nous avons mesuré l'absorption des dérivés benzylés des oximes : de la triméthylacétophénone, de la diméthylbutylacétophénone, de la diméthylbenzylacétophénone.

Les oximes de ces trois cétones possèdent des absorptions tout à fait différentes de celles des oximes précédentes. Leurs solutions sont constituées, ainsi que nous l'avons exposé dans l'introduction, par un mélange d'iso-oximes (en quantité relativement faible) et de la forme « transparente » de l'oxime. Pour l'un et l'autre de ces isomères le « couplage » entre le groupe fonctionnel et le radical aromatique est très faible, et les spectres sont très voisins. Par suite les mesures d'absorption ultraviolette ne permettent pas d'identifier l'une ou l'autre de ces formes lorsqu'elles se trouvent à l'état de mélange.

Les dérivés substitués des oximes ne pouvant prendre de formes

tautomères, il devenait pins aisé de déterminer leur structure à la fois par des méthodes chimiques et par l'analyse spectrale.

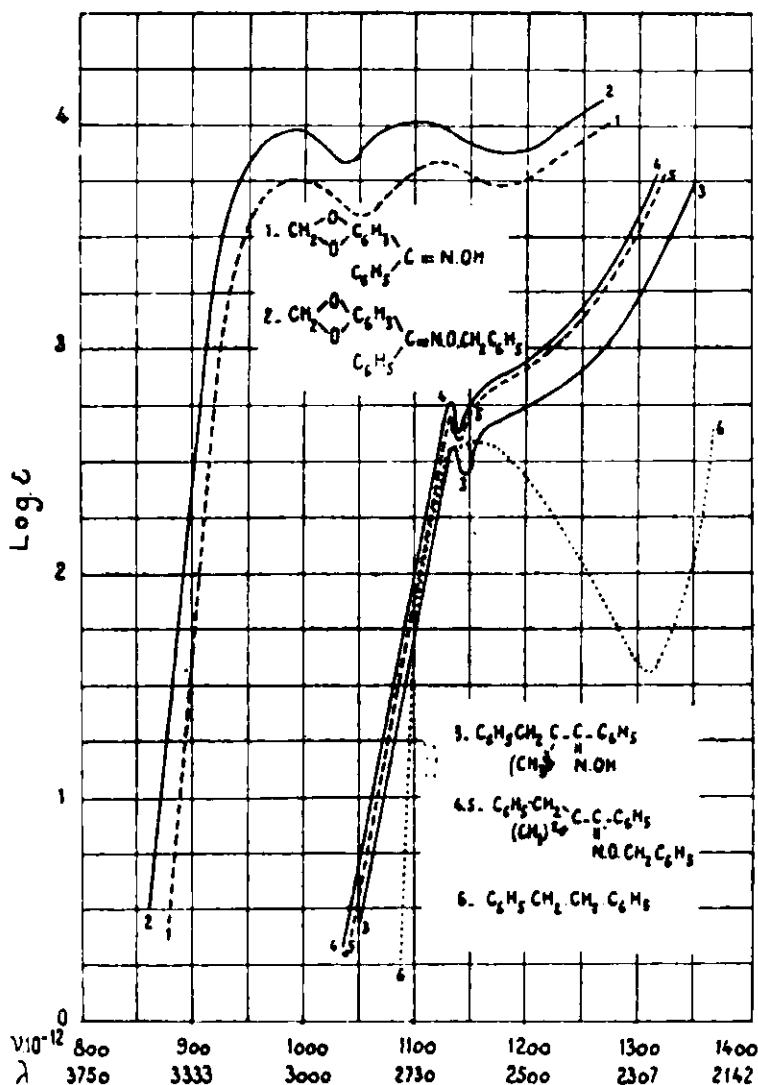


Fig. 5

De façon générale les dérivés O-substitués (nous n'avons pas obtenu de dérivés N-benzylés) ont une absorption voisine de celle de l'oxime correspondante, comme c'est le cas dans toutes les autres séries.

Parmi ces corps, les dérivés benzylés de la diméthylbenzylacétophénone-oxime et celle de la triméthylacétophénone oxime ont été obtenus cristallisés et ont pu par suite être préparés à l'état optiquement pur. Les autres dérivés possèdent des absorptions qui correspondent à des corps de même structure, mais qui sont mélangés à une petite quantité d'un isomère plus absorbant qui ne peut être éliminé par distillation, et que nous supposons être le dérivé N-substitué.

L'étude chimique du dérivé O-benzylé de la N-butyldiméthylacétophénone-oxime ne laisse aucun doute sur sa structure.

La fig. 3 contient les courbes de la triméthylacétophénone-oxime (courbe 4), de son dérivé O-benzylé obtenu par action du chlorure

de benzyle sur l'oxime sodée (courbe 5) et, enfin, de ce même composé préparé en condensant la cétone avec l'O-benzylhydroxylamine (courbe 6). Sur la fig. 5 sont tracées les courbes de la diméthylbenzylacétophénone-oxime (courbe 3), de son dérivé O-benzylé obtenu en traitant l'oxime sodée par le chlorure de benzyle (courbe 4), de cette même substance préparée en condensant la cétone avec la benzylhydroxylamine (courbe 5), enfin celle du dibenzyle (courbe 6). Nous ne donnons pas les courbes des dérivés de la diméthylbutylacétophénone qui sont tout à fait semblables aux courbes des dérivés de la triméthylacétophénone.

Si l'on compare les courbes des dérivés de la propiophénone à celles des dérivés des trialcoylacétophénones, on constate une diffé-

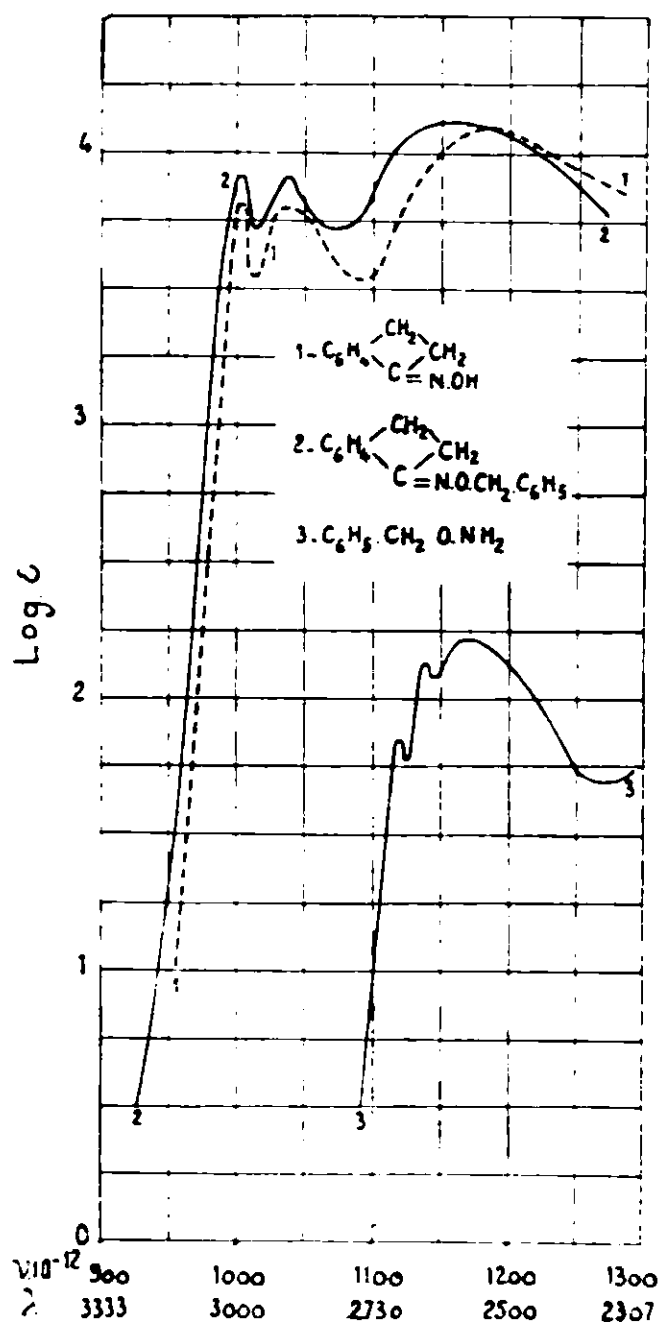


Fig. 6

rence très importante qui ne se justifie ni par une différence dans la structure de ces composés puisqu'ils possèdent les uns et les autres la forme des dérivés O-substitués, ni par la présence des radicaux alcoyles puisque ceux-ci sont transparents dans l'ultra-violet moyen.

Il faut donc admettre que nous sommes en présence d'une stéréoisomérisie d'un genre spécial qui n'a été jusqu'ici révélée que par l'étude des spectres ultraviolets.

Dérivés des indanones-oximes. — Sur la fig. 6 sont tracées les courbes de l'indanone-oxime (courbe 1), de son dérivé O-benzyle (courbe 2), et sur la fig. 7 celles de la diméthylindanone-oxime (courbe 1) et de son dérivé O-substitué (courbe 2).

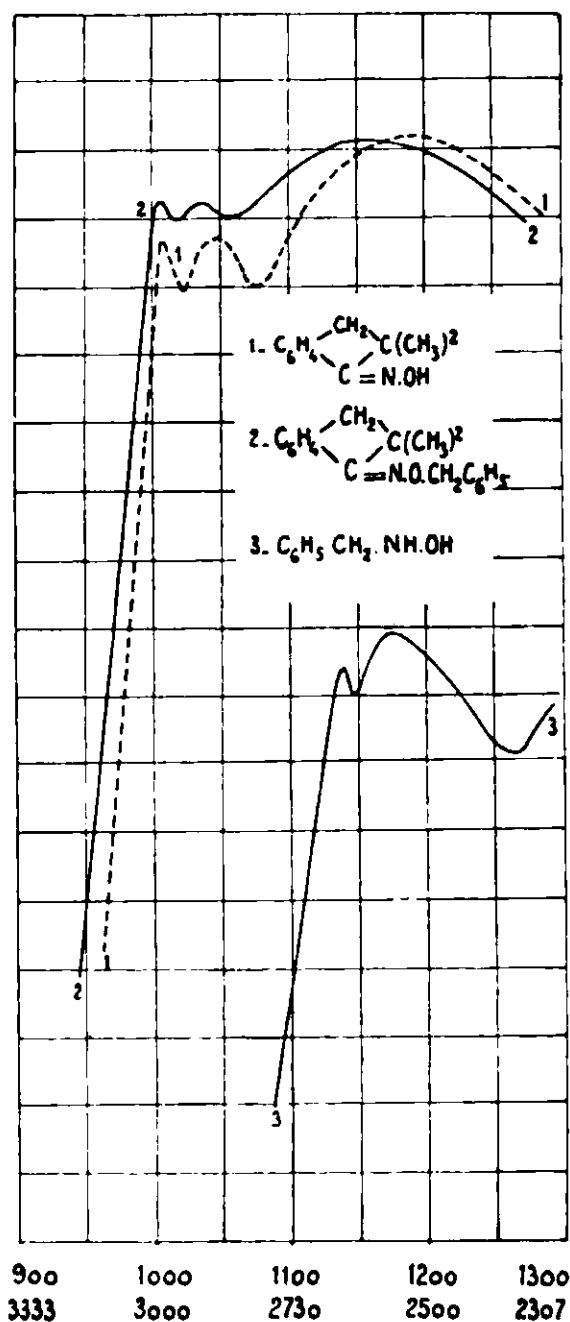


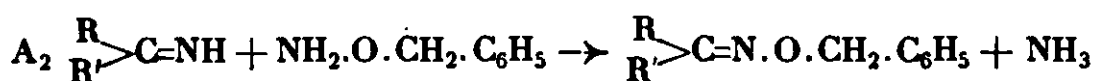
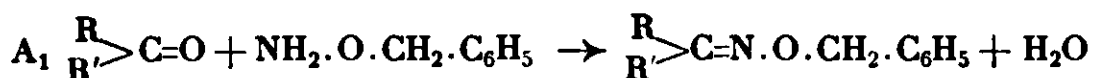
Fig. 7

Ces oximes et leurs dérivés de substitution possèdent la forme « absorbante ». La diméthylindanone-oxime et l'O-benzyl- α,α -diméthylindanone-oxime sont jusqu'ici les seuls exemples d'oximes α,α -disubstitués qui se trouvent sous la forme « absorbante ».

Préparation des benzyl-oximes.

Les O-benzyl-oximes ont été le plus souvent préparées par deux des méthodes suivantes :

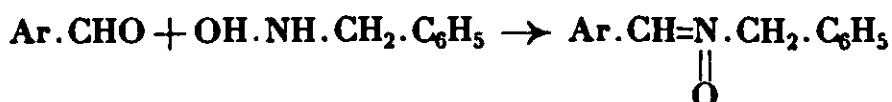
A) Action de l'O-benzylhydroxylamine, soit sur les aldéhydes ou les cétones, soit sur les cétimines correspondantes :



B) Action du chlorure de benzyne sur l'oxime sodée au moyen de l'alcoolate de sodium (cette dernière méthode donne dans la plupart des cas un mélange de dérivé O-substitué et de dérivé N-substitué).

En ce qui concerne les N-benzylloximes, les dérivés cétoniques ont été obtenus par la méthode B à côté de leurs isomères O-substitués et les dérivés aldéhydiques par la méthode C :

C) Action de la N-benzylhydroxylamine sur les aldéhydes.



Méthode A.

1. *Action de l'O-benzylhydroxylamine sur les aldéhydes ou les cétones.* — Les vitesses avec lesquelles s'effectue cette réaction sont très variables suivant les cas. Tantôt elle se fait rapidement à la température ordinaire (aldéhyde benzoïque), tantôt il faut chauffer le mélange au B.-M. pendant un temps plus ou moins long (vingt heures dans le cas des triacétylphénones).

Nous avons opéré de la façon suivante : nous avons mélangé la cétone ou l'aldéhyde avec de la benzylhydroxylamine en léger excès ; lorsque la réaction est terminée, le mélange devient trouble par suite de la formation de gouttelettes d'eau. On reprend le tout par de l'éther, on sèche sur SO_4Na_2 anhydre, on filtre et on chasse l'éther. Le résidu est ensuite purifié soit par distillation, soit encore par cristallisation lorsque le produit est solide à la température ordinaire.

2. *Action de l'O-benzylhydroxylamines sur les cétimines.* — L'O-benzylhydroxylamine réagit plus rapidement avec les cétimines qu'avec les cétones correspondantes. Lorsqu'on mélange les deux produits, il se dégage immédiatement de l'ammoniac. Il suffit de chauffer quelques heures au B.-M., jusqu'à cessation du dégagement.

ment d'ammoniac, pour terminer la réaction. La suite des opérations est identique à celle qui a été précédemment décrite.

Lorsque l'imine se prépare aisément, cette méthode est préférable à la précédente, car non seulement la condensation de la benzylhydroxylamine avec l'imine est plus rapide mais encore, si le dérivé obtenu est solide à la température ordinaire, sa purification par cristallisation est plus facile, les cétimines étant en général liquides ou bien fondent bas.

Méthode B.

Action du chlorure de benzyle sur les oximes sodées. — Nous avons opéré, pour effectuer cette réaction, de la façon suivante : on introduit 1,25 at. de Na dans 10 fois son poids d'alcool absolu : lorsque le sodium a disparu, on ajoute une molécule d'oxime séchée et pulvérisée. La réaction est calme ; on chauffe doucement environ 1 heure, puis on fait tomber goutte à goutte 1,25 mol. de chlorure de benzyle et on chauffe le tout jusqu'à ce qu'un essai prélevé ne présente plus de réaction alcaline avec le tournesol.

Lorsque la réaction est terminée, on verse le contenu du ballon dans l'eau, on chasse l'alcool, on reprend par de l'éther. La solution étherée est séchée sur SO_4Na_2 anhydre, filtrée, puis l'éther est chassé. Le produit ainsi obtenu est ensuite mélangé à son volume d'éther de pétrole, puis fortement refroidi. Lorsque la benzyl-oxime est solide on la purifie par des cristallisations répétées ; dans le cas contraire, on distille l'éther de pétrole et l'on fractionne le produit.

Les premières fractions contiennent de l'oxyde d'éthyle et de benzyle provenant de l'action du chlorure de benzyle sur l'alcoolate de Na en excès. La température s'élève ensuite et le dérivé benzylé de l'oxime distille à point fixe. Les rendements sont pratiquement quantitatifs, on ne retrouve pas d'oxime inaltérée.

Méthode C.

Action de la N-benzylhydroxylamine sur les aldéhydes. — Si les aldéhydes réagissent facilement avec $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2\text{.NH.OH}$ (il suffit en effet de mélanger les deux produits à la température ordinaire pour effectuer la réaction), il n'en est pas ainsi quand il s'agit des cétones. A notre connaissance, toutes les tentatives faites jusqu'ici pour réaliser la condensation de la N-benzylhydroxylamine avec les cétones ont échoué. Il en est de même si l'on tente de faire réagir la benzylhydroxylamine sur les acétals. Nous avons toutefois réussi à préparer une N-benzylbenzophénone-oxime en traitant la cétimine de la benzophénone par la N-benzylhydroxylamine.

Dérivés de la benzaldoxime.

O-benzylbenzaldoxime $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH=N.O.CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

Ce corps avait déjà été préparé par la méthode (A.) par Alessandri (11) et par la méthode (B) par Beckmann (12). Nous l'avons galement obtenu par ces deux méthodes.

N-benzylbenzaldoxime $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, P. F. 82°.



La synthèse de ce corps avait déjà été réalisée par Alessandri (11) en traitant la benzaldéhyde par la *N*-benzylhydroxylamine et par Behrend et Leuchs (13) en oxydant la dibenzylhydroxylamine par du ferricyanure de potassium en solution alcaline. Nous avons utilisé l'une et l'autre de ces méthodes.

Dérivés de la 3.4-méthylènedioxybenzaldoxime.

O-benzylpipéronaldoxime $\text{CH}_2\cdot\text{O}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}=\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$,
P. F. 55°.

Ce corps, qui ne semble pas encore avoir été décrit, a été obtenu par les méthodes A₁ et B. Il a été purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole.

Dosage d'azote (Dumas). — Trouvé : N 5,48. — Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$; N 5,49.

N-benzyl-3.4-méthylènedioxybenzaldoxime

$\text{CH}_2\cdot\text{O}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}=\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, P. F. 121°.



Ce corps a été obtenu par l'action de la *N*-benzylhydroxylamine sur le pipéronal.

Dosage d'azote (Dumas). — Trouvé : N 5,31. — Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}$; N 5,52.

Dérivés de la propiophénone oxime.

O-benzylpropiophénone-oxime $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} > \text{C}=\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$,
P. E. 195°, 22 mm.

Cette substance, qui ne paraît pas avoir été signalée, a été préparée par les méthodes A₁ et B ; comme elle est liquide, nous avons analysé les échantillons obtenus à partir de chacune de ces méthodes.

Dosage d'azote (Dumas). — I. Trouvé : N : pour I. 5,98, pour II. 5,93. — Calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ON}$: N 5,85.

Dérivés de la benzophénone-oxime.

O-benzylbenzophénone-oxime $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 > \text{C}=\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, P. F. 61°.

Recristallisée plusieurs fois dans l'éther de pétrole, cette oxime se présente sous forme de gros cristaux incolores. Elle avait déjà été préparée par action du chlorure de benzyle sur l'oxime sodée de la benzophénone, au moyen de $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$, par Spiegler (14). Cet

auteur le décrit comme un produit fondant à 55°. Il n'isole pas d'autres produits dans cette réaction. Alessandri (15), en faisant agir $C_6H_5CH_2I$ sur la benzophénoneoxime sodée, isole ce même produit qu'il décrit comme fondant à 58°, mais, à côté de ce corps, il en obtient un autre qui fond à 119°, et auquel il assigne la formule de la N-benzyloxime de la benzophénone



Nous avons également préparé l'O-benzylbenzophénone-oxime en traitant la benzophénone par $NH_2.O.CH_2.C_6H_5$. Le produit ainsi obtenu est pur du premier jet.

N-benzylbenzophénone-oxime $(C_6H_5)_2 > C=N.CH_2.C_6H_5$, P. F. 119°.



Ainsi que nous venons de le dire, ce corps avait déjà été décrit par Alessandri (15). Nous l'avons obtenu en traitant la benzophénonimine par la N-benzylhydroxylamine. On chauffe le mélange au B.-M. jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d' NH_3 , on l'étend ensuite de son volume d'alcool et on le refroidit à -10° . La benzyloxime ainsi obtenue est purifiée par cristallisation dans de l'alcool.

Dosage d'azote (Microdosage) (Dumas). — Trouvé : N 4,95. — Calculé pour $C_{20}H_{17}ON$; N 4,88.

N-benzylhydrixime de l'aldéhyde benzoïque

$(C_6H_5)_2 > CH.N=CH.C_6H_5$, P. F. 161°.

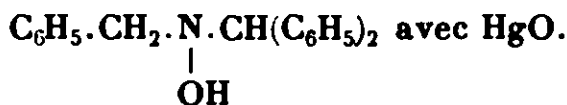


Nous avons exposé qu'en traitant de la benzophénone sodée par $C_6H_5CH_2Cl$ nous avons obtenu en quantité prépondérante le produit normal de la réaction ; l'O-benzylbenzaldoxime, P. F. 61°. A côté de ce produit, nous avons isolé un composé dont la teneur en azote est identique à celle d'une benzyloxime de la benzophénone et qui, recristallisé dans l'alcool, se présente sous forme de belles aiguilles fondant à 161° (nous n'avons pas pu dans cette réaction isoler le composé fondant à 119°). Ces deux produits de la réaction se séparent aisément en traitant le mélange par de l'éther de pétrole. L'O-benzylbenzaldoxime se dissout assez facilement dans ce solvant à chaud, tandis que le corps fondant à 161° y est à peu près insoluble.

Dosage d'azote (Dumas). — Trouvé : N 4,96. — Calculé pour $C_{20}H_{17}ON$; N 4,87.

Traité par ClH dilué à chaud, il fournit de l'aldéhyde benzoïque (identifié par sa semi-carbazone P. F. 238°) et une base fondant à 75° qui a été identifiée avec la N-benzhydrihydroxylamine $(C_6H_5)_2CH.NH.OH$ préparée par une autre méthode. Les caractères chimiques et l'étude de l'absorption de ce composé nous ont conduit

à lui attribuer la formule de la N-diphénylméthylbenzaldoxime déjà préparée par Alessandri (15) par oxydation de :



La formation de ce composé s'explique ainsi : il se fait d'abord la N-benzylbenzophénone-oxime qui, dans les conditions de l'expérience, subit une transposition intramoléculaire (migration d'un H avec déplacement de la double liaison) selon le schéma ;



Dérivés de la 4-méthyl-4'-méthoxybenzophénone-oxime.

O-benzyl-4-méthyl-4'-méthoxybenzophénone-oxime



Ce corps s'obtient aisément en condensant $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{NH}_2$ avec la 4-méthyl-4'-méthoxybenzophénone. Il se forme également par action de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ sur l'oxime sodée correspondante. On le purifie par cristallisations répétées dans l'éther de pétrole.

Dosage d'azote (Dumas). — Trouvé : N 4,46. — Calculé pour $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$; N 4,44.

O-benzyl-4-méthyl-4'-méthoxybenzophénone-oxime. P. F. 71°.

Lorsque l'on traite la 4-méthyl-4'-méthoxybenzophénone-oxime sodée par $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, on obtient, à côté du corps que nous venons de décrire, fondant à 115° , une substance isomère, fondant à 71° . Ces deux composés se séparent aisément par des cristallisations fractionnées dans l'éther du pétrole.

Dosage d'azote (Dumas). — Trouvé : N 4,44. — Calculé pour $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$; N 4,44.

L'analyse spectrale des deux substances indique que l'on est en présence de deux stéréoisomères *cis* et *trans*.

Dérivé de la 3.4-méthylènedioxybenzophénone-oxime.

O-benzyl-3.4-méthylènedioxybenzophénone-oxime



Préparé par les deux méthodes A₁ et B, ce corps a été purifié dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole.

Dosage d'azote (Dumas). — Trouvé : N 4,21. — Calculé pour $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$; N 4,23.

Dérivés des trialcoylacétophénones-oximes.

Chacune des substances qui vont être décrites a été obtenue par les deux méthodes A₁ et B.

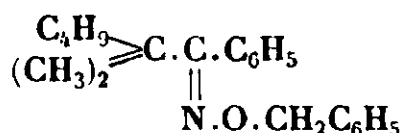
L'O-benzyl-triméthylactophénone-oxime $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ P.F. 41°.

$$\begin{array}{c} \text{N.O.CH}_2\text{.C}_6\text{H}_5 \\ || \\ \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

Cristallisé dans l'éther de pétrole, il se présente sous forme de belles aiguilles fines.

Dosages d'azote (Dumas). — Trouvé : N I, 5,22 ; II, 5,49. — Calculé pour $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{ON}$; N 5,24.

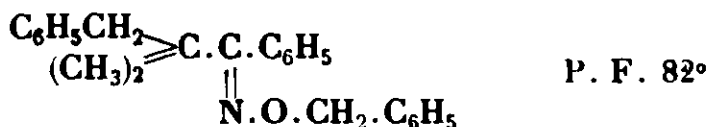
L'O-benzyl-diméthyl n-butylacétophénone-oxime



est une huile douée d'une faible odeur, bouillant à 200° sous 15 mm. N'ayant pu, puisque ce corps est liquide, identifier par un point de fusion les divers échantillons obtenus par les méthodes A₁, B, et aussi par un contact de 6 mois à froid de la cétone et de $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2\text{.O.NH}_2$, nous avons analysé chacun de ceux-ci.

Dosages d'azote (Dumas). — Trouvé : N I, 4,59 ; II, 4,80 ; III, 4,43. — Calculé pour $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{ON}$; N 4,53.

L'O-benzyl-diméthylbenzylacétophénone-oxime



Cette substance a été purifiée par un mélange d'éther et d'éther de pétrole.

Dosages d'azote (Dumas). — Trouvé : N I, 4,15 ; II, 4,23. — Calculé pour $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{ON}$; N 4,08.

Afin de préciser la structure des dernières des oximes « transparentes », nous avons réduit la benzyloxime de la butyldiméthylacétophénone.

Réduction de l'oxime benzylée de la diméthyl-n-butylacétophénone.

Nous avons effectué la réduction de ce composé au moyen du sodium et d'alcool absolu. Dans ces conditions une oxime N-substituée doit conduire à une amine secondaire, une oxime O-substituée à une amine primaire et à un alcool, suivant les schémas.

la distille. Elle bout à 210-212° sous 13 mm. avec une légère décomposition et à 171-173° sous 1 mm. sans décomposition. Refroidie dans un mélange de glace et de sel, elle se prend en masse. Recristallisée dans l'éther de pétrole elle fond à 29°.

Dosage d'azote (Dumas). — Trouvé : N 5,78. — Calculé pour $C_{10}H_{11}ON$; N 5,94.

A côté de ce produit principal, il se forme encore un autre produit, en toute petite quantité, qui est insoluble dans l'éther de pétrole. Recristallisé dans l'éther et éther de pétrole il se présente sous forme d'aiguilles fondant à 142-143°.

Sa teneur en azote indique qu'il n'est pas isomère avec l'O-benzylloxime de l'indanone.

Dosage d'azote (Dumas). — Trouvé : N 9,99. — Calculé pour $C_{10}H_{11}ON$; N 5,94.

Nous n'avons pas poursuivi l'étude de ce corps.

Préparation des matières premières.

L'étude de l'absorption dans l'ultra-violet des corps organiques exige non seulement une purification rigoureuse de ces corps, mais aussi l'obtention à l'état très pur des matières premières qui sont utilisées pour en réaliser la synthèse.

Nous indiquerons brièvement les méthodes de préparation et de purification de ces substances dont un certain nombre n'avaient pas encore été signalés.

Préparation des benzylhydroxylamines.

O-benzylhydroxylamine $C_6H_5.CH_2.O.NH_2$. — Cette substance a été obtenue en suivant les indications de Behrend et Leuchs (13). C'est une huile incolore bouillant à 110° sous 15 mm.

N-benzylhydroxylamine, P. F. 57°. — Nous avons préparé ce composé en suivant la méthode décrite par Behrend et Leuchs (13).

En ce qui concerne les détails de ces opérations, nous n'avons rien de particulier à ajouter à ce qui a été décrit par Behrend et Leuchs sauf que le rendement en dibenzylhydroxylamine est plus faible quand on opère sur de grandes quantités.

Pour obtenir ce produit pur nous en avons fait tout d'abord le chlorhydrate lequel a été purifié de la façon suivante ; on le dissout dans la plus petite quantité possible d'alcool absolu, puis on le précipite par de l'éther anhydre. Cette opération est répétée jusqu'à ce qu'il soit optiquement pur. En traitant le chlorhydrate par une solution de CO_3Na_2 , on obtient, après le traitement habituel, la base cherchée qui, purifiée par cristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, fond à 57°.

Cette méthode de purification ne s'effectuant pas aisément sans perte de substance, nous avons préparé au lieu du chlorhydrate,

l'oxalate qui est facile à purifier rigoureusement par cristallisation dans l'alcool. La N-benzylhydroxylamine, régénérée de son oxalate par CO_3Na_2 , est optiquement pure.

Préparation des aldéhydes et des cétones.

Parmi les composés dont nous nous sommes servis au cours de ce travail, la benzaldéhyde, le pipéronal, la propiophénone et la benzophénone nous ont été fournis par le commerce, nous les avons seulement purifiés.

3.4-Méthylènedioxybenzophénone $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, P. F. 56°.

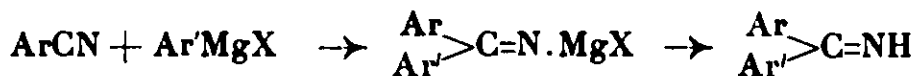
Obtenue par hydrolyse de son imine au moyen de ClH dilué, cette cétone cristallise dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole en lamelles blanches (ce corps ne semble pas avoir été signalé).

Analyse. — Trouvé : C 74,59 ; H 4,48. — Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$: C 74,34 ; H 4,42.

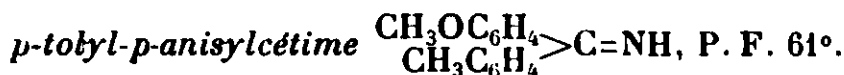


Toutes les substances dont nous nous sommes servis étaient déjà connues. Nous les avons préparées par la méthode de Haller et Bauer (16).

Diarylcétimes $\text{Ar} \begin{matrix} \nearrow \\ \searrow \end{matrix} \text{C}=\text{NH}$. Ces composés ont été obtenus suivant la méthode classique qui consiste à faire réagir un organo-magnésien mixte sur le benzonitrile ou ses dérivés de substitution et à décomposer le complexe formé par une solution froide de NH_4Cl .



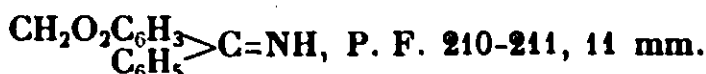
Parmi les imines que nous avons préparées, seule celle de la benzophénone était connue.



Cette imine a été obtenue en traitant le *p*-méthyl-benzonitrile par le bromure de *p*-anisylmagnésium. Purifiée par cristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, elle est incolore mais s'altère à la longue. Hydrolysée par ClH à chaud, elle donne la cétone correspondante (P. F. 89°) qui est identique à celle que Orechow et Brouty (17) ont obtenu par action de $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COCl}$ sur le toluène en présence de Cl_3Al .

Dosage d'azote (Dumas). — Trouvé : N 5,89. — Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ON}$; N 6,22,

3.4-méthylènedioxybenzophénone-imine



Ce corps résulte de l'action de $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ sur le 3.4-méthylènedioxybenzonitrile obtenu lui-même par déshydratation de l'oxime du pipéronal (P. F. 110°) par l'anhydride acétique (Marens) (18).

Dosage d'azote (Dumas). — Trouvé : N 5,99. — Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$: N 6,22.

Préparation des oximes.

Toutes les oximes étudiées ont été préparées par la méthode classique consistant à mélanger $(\text{NH}_2\text{OH})\text{HCl}$ (1,5 mol.) avec une solution aqueuse d'acétate de sodium (1,6 mol.), ajouter l'aldéhyde, la cétone ou la cétimine (1 mol.) et la quantité d'alcool juste nécessaire pour rendre la solution homogène. Les aldéhydes et les cétimines réagissent instantanément et complètement avec l'hydroxylamine ; les cétones demandent 1 h. de chauffage au bain-marie pour que la réaction soit achevée.

A l'exception de la 3.4-méthylènedioxybenzophénone-oxime tous ces composés étaient connus.

Cette oxime, cristallisée dans l'alcool, fond à 143°.

Dosage d'azote (Dumas). — Trouvé : N 5,64. — Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$: N 5,81.

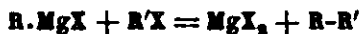
BIBLIOGRAPHIE.

- (1) *Ball. Soc. Chim.*, (5), 1938, 5, 848.
- (2) M^{me} P. RAMART et M^{me} GRUMEZ, *Ball. Soc. Chim.* (4), 1933, 53, 14.
- (3) M^{me} P. RAMART et M^{me} BRUZEAU, *Ball. Soc. Chim.* (4), 1933, 53, 135.
- (4) M^{me} RAMART, *C. R.*, 1933, 198, 97 et 267 ; *Ball. Soc. Chim.* (5), 1934, 1, 38.
- (5) M. et M^{me} FREYMAN, *C. R.*, 1936, 202, 1850.
- (6) FORSTER et HOLMES, *J. Chem. Soc.*, 1903, 93, 244.
- (7) ANGELI, ALESSANDRI et MANCINI, *Atti R. Acad. Lincei* (5), 1911, 20, 546.
- (8) O. L. BRADT et MELITA, *J. Chem. Soc.*, 1924, 125, 2297.
- (9) O. J. BRADY, *J. Chem. Soc.*, 1914, 105, 2104.
- (10) M^{me} RAMART, *Bail. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 738.
- (11) ALESSANDRI, *Atti R. Acad. Lincei* (5), 1914, 23, 220.
- (12) BECKMANN, *Ber.*, 1889, 22, 435.
- (13) BEHREND et LECHS, *Lieb. Ann.*, 1890, 257, 233.
- (14) SPIEGLER, *Monatsh.*, 1884, 5, 205.
- (15) ALESSANDRI, *Atti R. Acad. Lincei* (5), 1914, 23, 129-135.
- (16) HALLER et BAUER, *C. R.*, 1909, 148, 72.
- (17) ORECHOW et BROUTY, *Ball. Soc. Chim.* (4), 1930, 47, 621.
- (18) MARENS, *Ber.*, 1891, 24, 3656.

**N° 106. — Sur le magnésien du bromopentaméthylbenzène
par H. CLÉMENT.**

(25.2.1938.)

On a préparé par la méthode d'entraînement de Grignard le magnésien du bromopentaméthylbenzène et montré que la formation de ce dernier s'accompagne de celle du carbure mixte résultant vraisemblablement de l'action de l'halogénure entraîneur sur le magnésien de l'entraîné :



On a étudié l'action des principales fonctions sur le magnésien du bromopentaméthylbenzène. Cette action, dans le cas où deux phases successives sont possibles, se limite le plus souvent à la première phase. C'est ainsi que la fonction ester donne naissance non à un carbinol tertiaire mais à une aldéhyde ou une cétone.

Les chlorures d'acides donnent des cétones par double décomposition, non des carbinols tertiaires.

Préparation de la solution magnésienne.

Le magnésium ne se combine pas avec le bromopentaméthylbenzène, même si on remplace l'oxyde d'éthyle par l'oxyde de propyle. Pour provoquer la formation du magnésien cherché, il est nécessaire de faire appel à la méthode d'entraînement de Grignard (1).

*Entraîneur : C₂H₅Br ; formation de l'éthyl-pentaméthylbenzène.
C₁₃H₂₀.*

Après une série d'essais, on a reconnu que des quantités équimoléculaires des deux dérivés halogénés constituaient un réactif convenable. Nos opérations furent effectuées avec 2/10^e de mol./g. de bromopentaméthylbenzène, autant de bromure d'éthyle, et 10 g. de Mg (quantité théorique 9,6 g.).

La formation des dérivés magnésiens respectifs étant accompagnée de celle d'un carbure mixte R-R', il n'est pas inutile de fixer les quantités d'éther employé. Nous savons en effet que la formation du diphenyle (ou celle du dibenzyle) par une réaction semblable dépend de la température d'ébullition étherée, donc de sa concentration.

La totalité du bromopentaméthylbenzène dissoute dans 550 cm³ la dissolution n'est complète qu'à chaud) est placée dans le ballon à réaction. L'entraîneur est d'autre part mélangé à 50 cm³ l'éther. On fait tomber 1/3 de la quantité totale de ce dernier dans la solution étherée du ballon, portée à l'ébullition. La réaction commence au bout de quelques minutes ; on l'entretient en laissant tomber goutte à goutte la solution de l'entraîneur, et à aussi basse

(1) GRIGNARD, C. R., 1934, 198, 625.

température que possible afin de diminuer la proportion de carbure mixte formé.

L'existence de ce dernier est mise en évidence par une précipitation plus ou moins abondante (suivant la concentration) de Br_2Mg en fin de réaction.

Remarque : il peut arriver, si la solution est trop concentrée que du carbure mixte précipite en fin de réaction en même temps que Br_2Mg .

Pour déterminer, dans les conditions expérimentales ci-dessus, la quantité et la nature du carbure formé, on a filtré la solution magnésienne dans un courant d'hydrogène sec pour séparer le précipité et le magnésium en excès, puis décomposé la solution par le traitement habituel. Dans le cas où l'entraîneur est le bromure d'éthyle, le précipité ne renferme pas de carbure mixte. On épuise le précipité à l'éther, dissout le Br_2Mg et pèse le Mg en excès : 3,5 g.

Le traitement habituel de la solution magnésienne fournit, après qu'on a chassé l'éther d'extraction, 33 g. d'un produit brut qui cristallise par refroidissement. On le dissout dans 200 cm^3 d'alcool bouillant et sépare par cristallisation :

a) 9 g. d'une fraction I ; puis, après avoir chassé la moitié de l'alcool ;

b) 10 g. d'une fraction II ;

c) enfin 12 g. d'une fraction III, très soluble même à froid, et qu'on ne peut séparer qu'en chassant la presque totalité de l'alcool.

Les fractions I et II ont été soumises à une nouvelle cristallisation fractionnée dans l'alcool. Les cryoscopies de ces fractions ont donné les résultats suivants :

Cryoscopies

Avant recristallisation :	fraction I	177 ;	fraction II	172
Après	—	—	I' 177 ;	— II' 177
—	—	—	II' 179 ;	— II'' 177

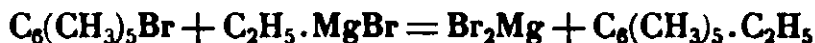
Toutes ces fractions semblent donc constituées par le même corps de masse molaire 177, valeur qui serait en excellent accord avec la masse molaire de l'éthyl-pentaméthylbenzène : calculée 176.

On a mélangé les fractions I', II'', II' et II'', puis fait recristalliser dans le benzène. Le produit obtenu a pour masse molaire par cryoscopie 175.

Analyse.	Trouvé	C 88,42	H 11,44
	Calculé	C 88,64	H 11,36 pour $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$

L'éthyl-pentaméthylbenzène se sublime à partir de 118° ; si on le chauffe rapidement, il fond à 125°.

Nous croyons que la formation de l'éthyl-pentaméthylbenzène est suffisamment démontrée. Il est vraisemblable de l'attribuer à la réaction :



Quant à la fraction III (cryoscopie : trouvé 149), elle est constituée par du pentaméthylbenzène, comme on peut le vérifier par le point de fusion : 51°.

Il n'a pas été trouvé de quantité notable de bromopentaméthylbenzène : 2 à 5 g.

Le rendement de la réaction de Grignard normale (formation de R-MgX), calculé à partir de la quantité de pentaméthylbenzène trouvée, est de 40 0/0. Le carbure R-R' se forme dans une proportion de 54 0/0. Il y a 6 0/0 de bromopentaméthylbenzène non transformé et de pertes. Ces résultats sont en accord avec la quantité ci-dessus de Mg récupéré. On calcule en effet que 3,6 g. de ce dernier doivent demeurer en excès.

Pour contrôler encore ces résultats, on a recueilli l'éthane produit par la décomposition par l'eau de la solution magnésienne à l'ébullition : soit 1850 cm³. ce qui correspond à un rendement de formation de R-MgX de 41 0/0.

Entraîneur : $\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CH}_3\text{Br}$; *formation de l'allyl-pentaméthylbenzène*, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}$.

On obtient par la même méthode et avec les mêmes quantités moléculaires de produits réactionnels :

15 g. d'allyl-pentaméthylbenzène, caractérisé par sa cryoscopie : trouvée 189 (calculée 188) et par son analyse :

Analyse.	Trouvé	C 89,17	H 10,74
	Calculé	C 89,36	H 10,64 pour $\text{C}_{14}\text{H}_{20}$

L'allyl-pentaméthylbenzène est comme son homologue éthylé, un corps blanc, bien cristallisé. Il se sublime à partir de 128°, et, chauffé rapidement, fond à 135°.

Le rendement de la réaction magnésienne normale est de 60 0/0.

Remarque. — Si on remplace le bromure par l'iodure d'éthyle, le rendement de la réaction magnésienne normale n'est pas sensiblement modifié.

Nous étudierons ci-dessous l'action de quelques groupements fonctionnels sur le bromure de pentaméthylbenzénemagnésium.

Action de l'anhydride carbonique. Acide pentaméthylbenzoïque
 $\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{CO}_2\text{H}$, soit $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$.

On fait passer un courant de CO_2 sec dans la solution magnésienne préparée comme ci-dessus (entraîneur : $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$), en refroidissant à 0° et jusqu'à fin de réaction. L'insolubilité du complexe magnésien formé produit une précipitation partielle. On décompose par le traitement habituel et chasse l'éther d'extraction.

Si on traite séparément par la glace pilée la solution étherée et le précipité, on constate que la première ne réagit que très faiblement. Au contraire, le précipité réagit très énergiquement avec mise en liberté de magnésie.

Le produit brut sera repris par 200 à 300 cm³ d'alcool bouillant (pour 2/10^e de mol./g. de bromopentaméthylbenzène), et par cristallisation fractionnée on isolera :

a) Une faible quantité de bromopentaméthylbenzène non transformé : 2 g. ;

b) 17 g. d'éthyl-pentaméthylbenzène, insoluble dans l'alcool froid. et caractérisé par sa cryoscopie et son point de fusion ;

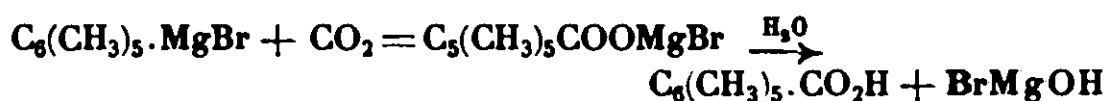
c) 15 g. d'un produit blanc, bien cristallisé, séparé par concentration au double de la solution alcoolique. C'est l'acide pentaméthylbenzoïque, déjà préparé par Jacobsen (2). Il fut caractérisé par son point de fusion : 210° (Jacobsen 210°,5), par sa cryoscopie : trouvée 199, calculée 192, et par son analyse :

Analyse.	Trouvé	C 74,2	H 8,30
	Calculé	C 75,0	H 8,33 pour $C_{12}H_{16}O_2$

On a caractérisé sa fonction acide en préparant le sel de calcium et l'ester méthylique, en vérifiant que ce dernier fond bien à 67°,5.

d) Dans le dernier filtrat de la cristallisation fractionnée, on trouve l'acide propionique (action du CO_2 sur C_2H_5MgBr) et 2 g. de pentaméthylbenzène provenant d'une action incomplète de l'anhydride carbonique.

La carbonatation du magnésien du bromopentaméthylbenzène s'effectue donc normalement :



Le rendement calculé à partir du bromopentaméthylbenzène primitif est de 40 0/0.

Action de l'acétone. Pentaméthylphényl-diméthyl-carbinol
 $C_6(CH_3)_5.C(OH).(CH_3)_2$, soit $C_{14}H_{22}O$ et isopropylène-pentaméthylbenzène $C_6(CH_3)_5.C_6(CH_3):CH_2$, soit $C_{14}H_{20}$.

L'acétone réagit très énergiquement sur le bromure de pentaméthylbenzènemagnésium. Le carbinol tertiaire attendu se déshydratant facilement, il est prudent de décomposer le complexe magnésien et de concentrer les solutions alcooliques avec précaution.

Chaque goutte d'acétone (soigneusement séchée) tombant dans la solution magnésienne produit un trouble blanc qui disparaît après agitation. La réaction s'arrête quand le trouble blanc persiste. Il est probable que l'acétone précipite le complexe, dès qu'elle est en excès.

Si on admet que la formation du magnésien normal $R-MgX$ porte sur 40 0/0 du bromopentaméthylbenzène primitif (2/10° de mol./g. entraîneur C_2H_5Br), la quantité théorique d'acétone serait : 9,3 g. On a employé 11 g. de cette dernière.

Par cristallisation fractionnée dans l'alcool après traitement habituel et après avoir chassé l'éther d'extraction, on isole :

a) Une fraction I insoluble dans l'alcool froid et donnant naissance par recristallisation dans le benzène anhydre à une fraction I

(2) JACOBSEN. *Ber.*, 1889, 22, 1221.

et une fraction I'. I' est l'isopropylène-pentaméthylbenzène provenant de la déshydratation du carbinol formé :



Ce carbure a été caractérisé par sa cryoscopie : masse molaire trouvée 187, calculée 188, et par son analyse :

Analyse.	Trouvé	C 89,63	H 10,53
	Calculé	C 89,38	H 10,94 pour $\text{C}_{14}\text{H}_{20}$

Il se sublime à 122° et ne doit pas être confondu avec l'allyl-pentaméthylbenzène $\text{R}.\text{CH}_2.\text{CH}=\text{CH}_2$ provenant de l'action de $\text{C}_3\text{H}_5\text{MgBr}$ sur le bromopentaméthylbenzène.

I'' est l'éthyl-pentaméthylbenzène caractérisé par son point de fusion et sa cryoscopie.

b) Une fraction II qui est un mélange d'isopropylène-pentaméthylbenzène et de carbinol tertiaire correspondant. On la reprend dans très peu d'alcool. La portion qui cristallise la première est principalement formée de carbure mixte (éthyl-pentaméthylbenzène). Par concentration du filtrat, on sépare enfin le pentaméthylphényl-diméthylcarbinol dont l'analyse donne les résultats suivants :

Cryoscopie : trouvée 203, calculée 206 ;

Analyse.	Trouvé	C 81,83	H 70,79
	Calculé	C 81,55	H 70,68 pour $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$

Ce carbinol fond à 134° avec décomposition.

Il a été déshydraté suivant la technique habituelle. On obtient et caractérise facilement le carbure éthylénique correspondant : masse molaire par cryoscopie, trouvée 191.

Le rendement de la préparation du carbinol total ne dépasse pas 25 0/0, dont près de la moitié est déshydratée.

Remarque. — Il est avantageux de remplacer comme entraîneur le bromure d'éthyle par celui de méthyle. Le carbure R-R' attendu serait l'hexaméthylbenzène, facile à séparer en raison de sa très faible solubilité dans l'alcool. Il est alors possible de séparer les fractions I' et I'' avec un meilleur rendement.

Action du formiate d'éthyle. Pentaméthyl-benzaldéhyde $\text{C}_6(\text{CH}_3)_5.\text{CHO}$, soit $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$.

On fait réagir le formiate d'éthyle, en solution étherée à 30 0/0, sur la solution magnésienne précédente, préparée avec CH_3I comme entraîneur pour faciliter la séparation du carbure mixte. La solution doit être très étendue (1000 cm^3 d'éther au lieu de 600), car au fur et à mesure que le formiate d'éthyle est introduit dans la solution, celle-ci précipite en même temps qu'apparaît une coloration violette qui disparaît avec un excès de réactif. Nous n'avons pas encore pu expliquer ce phénomène.

La réaction se poursuit normalement jusqu'à ce qu'aient été ajoutés 18 g. de formiate, et ne semble pas se poursuivre au delà, même à l'ébullition.

Si on traite séparément par la glace pilée la solution et le précipité, on constate, comme dans le cas de l'anhydride carbonique, que ce précipité renferme la majeure partie du complexe magnésien.

La quantité de formiate utilisé apparaît déjà trop forte pour que seule ait eu lieu la réaction normale conduisant à un alcool secondaire. En effet, même si la formation du magnésien du bromopentaméthylbenzène était quantitative, on ne devrait pas employer jusqu'à fin de réaction plus de 14 g. de formiate. Une mol./g. de ce dernier devrait en effet réagir avec deux mol./g. de R-MgX.

Après traitement habituel de la solution et du précipité, on réunit les éthers d'extraction, évapore au bain-marie et reprend à l'alcool le produit brut qui demeure liquide en raison de la présence du propanol secondaire. Cependant, par refroidissement énergique on parvient le plus souvent à précipiter, avant d'ajouter l'alcool, une très petite quantité de bromopentaméthylbenzène non transformé qu'il est commode de séparer immédiatement.

Par refroidissement de la solution alcoolique, on sépare une fraction I qui est essorée; par concentration à la moitié du filtrat, une fraction II; enfin en évaporant l'alcool presque à sec, il reste de l'alcool isopropylique qui bientôt laisse déposer une fraction III.

a) La fraction I est constituée par une très petite quantité d'hexaméthylbenzène facile à caractériser par son point de fusion: 164° ; masse molaire par cryoscopie (après recristallisation dans le benzène anhydre); trouvée 224, calculée 227;

b) La fraction II, après une nouvelle cristallisation dans l'alcool dans les réactions de Schiff et de la résorcine.

Cryoscopie: trouvé 176; calculé pour la Bz-pentaméthylbenzaldéhyde 176.

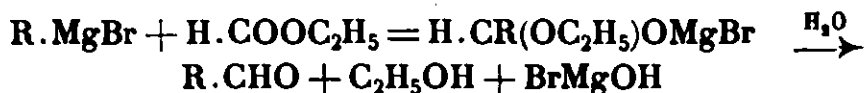
Analyse.	Trouvé	C 81,3	H 9,1
	Calculé	C 81,0	H 8,8 pour $C_{15}H_{14}O$

Nous croyons que la cryoscopie et l'analyse démontrent suffisamment la formation de la Bz-pentaméthylbenzaldéhyde. Celle-ci fond à $130^{\circ},5$,

c) La fraction III est constituée par un peu de pentaméthylbenzène provenant de la décomposition de magnésien n'ayant pas réagi. Le pentaméthylbenzène fut caractérisé par son point de fusion et sa cryoscopie.

Le rendement en Bz-pentaméthylbenzaldéhyde ne dépasse pas 20 0/0.

Ces résultats montrent que la réaction du formiate sur le magnésien du bromopentaméthylbenzène se borne à la première phase, car, si la réaction avait été normale, on aurait dû obtenir un alcool secondaire.



Ce résultat est de plus en accord avec la quantité utilisée de formiate d'éthyle. Si la réaction avait lieu en deux phases et conduisait à l'alcool secondaire, la quantité de formiate utilisée jusqu'à

fin de réaction, n'aurait pu dépasser au total (entraîneur et entraîné) 2/10^e de mol./g. ou 14,8 g.

Remarque. — Les faibles quantités d'hexaméthylbenzène trouvées quand on remplace le bromure d'éthyle par celui de méthyle, de même que la quantité utilisée de formiate semblent indiquer que la formation du carbure mixte est alors moins importante. Les cristallisations fractionnées comportant toujours des pertes plus ou moins sensibles, il ne nous est pas possible de conclure définitivement.

Action de l'acétate d'éthyle. Pentaméthylacétophénone
 $C_6(CH_3)_5 \cdot CO \cdot CH_3$, soit $C_{13}H_{18}O$.

Cette opération a été conduite comme la précédente, en remplaçant le bromure par l'iodure d'éthyle. L'addition de l'acétate provoque une réaction régulière normale. On n'observe aucune formation de précipité. La réaction s'arrête comme précédemment quand on a ajouté 80 0/0 environ de la quantité théorique, calculée en supposant que la deuxième phase n'a pas lieu.

Après avoir chassé l'éther d'extraction, on sépare un peu de bromopentaméthylbenzène, puis reprend le filtrat à l'alcool et effectue une cristallisation fractionnée.

La fraction I, cristallisant la première, est un mélange de deux produits séparables par une nouvelle cristallisation fractionnée dans l'alcool. Ces deux produits sont : I' un peu d'hexaméthylbenzène (caractérisé par son point de fusion et sa cryoscopie), et un produit I'' dont la masse molaire (par cryoscopie après recristallisation) est 196. Ce produit n'est pas encore très pur. Plusieurs recristallisations donnent finalement une masse molaire constante de 187.

La fraction II cristallisant ensuite (par concentration de l'alcool) a une masse molaire constante (après nouvelle cristallisation) égale à 189.

Enfin il reste une fraction III (après avoir chassé la presque totalité de l'alcool) formée de butanol tertiaire dont se sépare à la longue un peu de pentaméthylbenzène.

La fraction I'' (purifiée) et la fraction II ont le même point de fusion 151°, et la même masse molaire. Nous croyons pouvoir les confondre. C'est de la Bz-pentaméthylacétophénone, ainsi que le montre l'analyse.

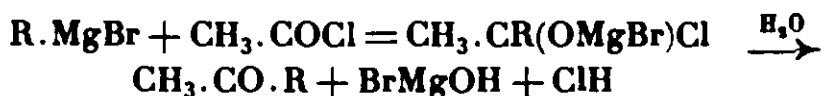
Analyse.	Trouvé	C 81,9	H 9,3
	Calculé	C 82,1	H 9,5 pour $C_{13}H_{18}O$

Le rendement en Bz-pentaméthylacétophénone est de 40 0/0 à partir du bromopentaméthylbenzène primitif.

Action du chlorure d'acétyle. Pentaméthylphényl-méthyl-éthyl-carbinol $C_6(CH_3)_5 \cdot C(OH)(CH_3)(C_2H_5)$, soit $C_{15}H_{24}O$.

Le chlorure d'acétyle réagit très énergiquement, mais la réaction s'arrête quand on a ajouté 60 0/0 de la quantité théorique calculée

à raison de une mol./g. de chlorure pour une de magnésien entraîné (entraîneur C_2H_5Br). En effet comme on le verra plus loin, la réaction se borne encore principalement à la première phase.



Le traitement précédent par cristallisations successives et fractionnées dans l'alcool permet d'isoler ;

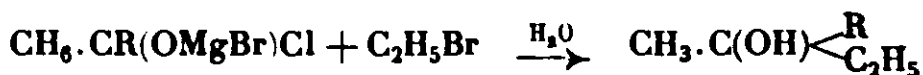
I, de l'éthyl-pentaméthylbenzène ;

II, un produit fondant à 146° et dont la masse molaire par cryoscopie est 187. Après purification, on constate que ce produit est identique à la Bz-pentaméthylacétophénone déjà préparée ;

III un produit très soluble dans l'alcool, fondant à 52° . C'est le pentaméthylphényl-méthyl-éthyl-carbinol comme le montrent sa cryoscopie (calculée 220, trouvée 214) et sa combustion :

Analyse.	Trouvé	C 81,0	H 10,8
	Calculé	C 81,8	H 10,9 pour $C_{18}H_{24}O$

Dans une proportion que nous ne pouvons déterminer exactement, il s'est formé un peu de carbinol suivant la réaction en deux phases :

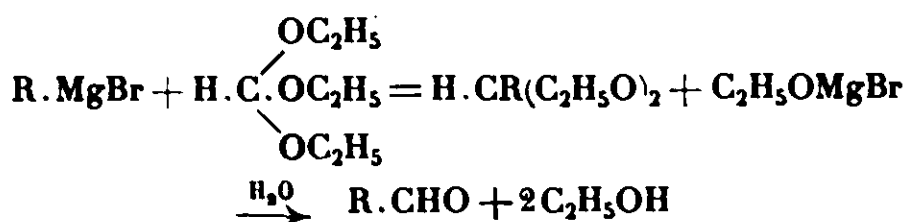


Le rendement en cétone est de 38 0/0, et celui en carbinol de 17 0/0, calculés à partir du bromopentaméthylbenzène primitif. Ce qui confirme que la formation du magnésien normal ne dépasse pas 50 0/0.

Remarque. — Il faut noter que la réaction normale n'a pas lieu avec une deuxième mol./g. de bromopentaméthylbenzène mais avec une mol./g. de magnésien entraîneur.

Action de l'ester orthoformique. Aldéhyde pentaméthylbenzoïque.

Celui-ci ne réagit pas à froid sur la solution magnésienne (entraîneur CH_3-Br). On chauffe deux heures à l'ébullition après avoir ajouté la quantité théorique d'ester, calculée en supposant que la réaction se borne à la première phase :



On isole par cristallisation dans l'alcool :

I une fraction insoluble à froid, recristallisée jusqu'à ce que soient constants les résultats de la cryoscopie : masse molaire trouvée 174,

calculée pour l'aldéhyde pentaméthylbenzoïque 176. Cette fraction est de l'aldéhyde pentaméthylbenzoïque, déjà préparée, caractérisée par son point de fusion : 131° ;

II du pentaméthylbenzène et du propanol secondaire résultant de la réaction normale de l'entraîneur sur l'ester orthoformique.

Si on emploie une quantité moindre d'ester, on n'isole cependant pas le carbinol attendu, mais toujours de la pentaméthylbenzal-déhyde.

Remarque. — Dans cette opération, le précipité de Br_2Mg habituel (au cours de la préparation de la solution magnésienne) n'est apparu qu'en très faible quantité. Corrélativement, on n'est pas parvenu à séparer d'hexaméthylbenzène. Il semble se confirmer que la formation du carbure R-R' est beaucoup moins abondante quand on emploie le bromure de méthyle comme entraîneur.

Le rendement (calculé à partir du bromopentaméthylbenzène primitif) n'est que de 20 0/0.

On a d'autre part récupéré 20,5 de pentaméthylbenzène, soit 68 0/0. Ces chiffres confirment que la formation du carbure mixte n'a pas dépassé 20 0/0.

Action du chlorure de benzoyle. Pentaméthylbenzophénone



Celui-ci réagit très énergiquement, mais la réaction s'arrête quand on a employé 60 0/0 de la quantité théorique, calculée à raison de une moi./g. de chlorure de méthyle pour une mol./g. de magnésien entraîneur et entraîné. Entraîneur : $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.

Le traitement par cristallisations successives et fractionnées dans l'alcool permet d'isoler :

I du bromopentaméthylbenzène (2 g.) non transformé fondant à 160°,5 :

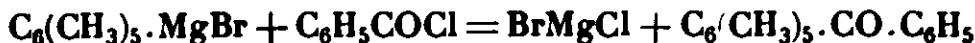
II de l'éthylpentaméthylbenzène se sublimant à partir de 118° ;

III un produit fondant à 125°, cristallisé en longues aiguilles. Cryoscopie : calculée pour pentaméthylbenzophénone 252, trouvée (dans l'acide acétique) 243.

Analyse.	Trouvé	C 84,9	H 7,6
	Calculé	C 85,71	H 7,93 pour $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}$

Ce produit donne une semicarbazone fondant à 170°.

C'est la pentaméthylbenzophénone, résultant de la réaction de double décomposition :



On n'a pas constaté la formation de carbinol correspondant à la réaction normale.

Le rendement en cétone ne dépasse pas 5 0/0.

Action de l'aldéhyde benzoïque. Dis-pentaméthylbenzhydrol
 $C_6(CH_3)_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, soit $C_{18}H_{22}O$.

On fait réagir celle-ci en solution étherée à 75 0/0 sur la solution magnésienne du bromopentaméthylbenzène (entraîneur C_2H_5Br). La solution doit être très étendue (1000 cm³ d'éther au lieu des 600 habituels), car au fur et à mesure que l'aldéhyde est introduite dans la solution, celle-ci précipite, et tout se prend finalement en une masse compacte d'aspect laiteux.

On introduit de la glace pilée dans le ballon. Le précipité réagit très énergiquement. Après avoir chassé l'éther, on essore un peu de bromopentaméthylbenzène précipité par refroidissement, ajoute 200 cm³ d'alcool bouillant. Par cristallisation fractionnée on isole :

I de l'éthylpentaméthylbenzène ;

II du dis-pentaméthylbenzhydrol fondant à 107°,5 caractérisé par sa cryoscopie : calculée 254, trouvée 247, et sa combustion :

Analyse.	Trouvé	C 84,5	H 8,6
	Calculé	C 85,0	H 8,6 pour $C_{18}H_{22}O$

L'action de la benzaldéhyde sur le magnésien du bromopentaméthylbenzène s'effectue donc normalement.

Je remercie bien vivement, M. le Professeur Savard qui a bien voulu s'intéresser à mon travail et m'aider de ses conseils.

Istanbul-Kadi-Kein-Köy. Lycée français.

N° 107. — Contribution à l'étude des complexes ;
par Clément DUVAL.

L'étude du transport des ions a été fréquemment employée pour la recherche des complexes en solution aqueuse. Sous sa forme classique, c'est une méthode délicate et dont les applications sont limitées. L'auteur a eu l'idée de la modifier, afin de la rendre à la fois plus pratique et plus générale. L'appareil utilisé est d'une extrême simplicité. Son emploi combiné avec les techniques d'analyse qualitative de Feigl, présente aussi l'avantage d'éliminer les erreurs causées par les réactions secondaires.

Après avoir contrôlé la valeur de la méthode dans le cas de complexes dont la constitution ne fait plus aucun doute, l'auteur a abordé l'étude d'un grand nombre d'espèces. Ces recherches ont conduit à la découverte de quelques composés nouveaux. A côté de l'intérêt pratique (explication des changements de coloration des sels de cobalt, dosage de l'eau de constitution, justification de la formule double des composés organo-magnésiens), les recherches exposées présentent un intérêt théorique; en effet, un grand nombre de combinaisons moléculaires sont des complexes ; de plus, on peut étendre à certains corps organiques, une méthode expérimentale et une représentation formelle réservées jusqu'ici aux seuls composés de la chimie minérale (*).

(*) Résumé du Mémoire présenté le 1^{er} novembre 1936, en vue de l'attribution en 1937 du prix du Comité des Industries chimiques.

La théorie de Werner est maintenant classique, mais, bon nombre de professeurs, dans leurs exposés, font remarquer qu'elle ne doit pas être généralisée à l'extrême et qu'elle ne peut, à la rigueur, s'appliquer qu'aux complexes parfaits. Il existe cependant, en chimie, une foule d'hydrates comme $\text{Cl}_2\text{Co} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, d'alcoolates, d'ammoniacates et de sels doubles comme la kainite $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot \text{ClK} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, qui sont régulièrement exclus de la systématique de Werner, que l'on continue faute de mieux, à écrire en notation dualistique et que l'on entasse dans la rubrique : *combinaisons moléculaires*.

Déjà, en 1929, j'avais été frappé, au cours d'une conférence de M. le Professeur G. Urbain (1) par le passage suivant : « Il semble bien que toute combinaison moléculaire, qu'elle soit robuste ou fragile, peut — je dirai même, doit — être désignée du nom de complexe... » J'avoue que la généralisation ne me paraît plus tellement osée et les nombreux résultats que j'ai accumulés depuis 1935 — ainsi que les divers chercheurs qui ont utilisé la méthode — me conduisent à penser que les sels doubles et les hydrates doivent former une bien faible minorité en chimie minérale. Les « beaux » exemples de sels doubles : aluns, schônites, carnallites sont des complexes ordinaires de Werner.

Toutes les combinaisons ternaires sont des complexes.

Il en est de même pour un grand nombre de combinaisons binaires, en particulier pour le chlorure aurique et le chlorure cobaltique.

Or, qu'avons-nous à notre disposition pour déceler le caractère complexe d'une molécule? On ne peut sûrement pas, avec les complexes imparfaits, utiliser les agents chimiques et notamment l'eau, dont le premier soin est d'altérer la molécule. Il faut se tourner vers les méthodes physiques comme la conductibilité, l'indice de réfraction, le magnétisme, les diverses spectres. Leur emploi combiné peut donner d'utiles indications. Il est tout aussi simple de se rappeler la structure d'un électrolyte. C'est un corps formé d'un anion et d'un cation. Il s'agit de mettre chacun d'eux en évidence avec un tube très simple muni de robinets. Une telle technique m'a permis de rectifier diverses formules, d'en contrôler d'autres, de faire des remarques intéressantes en chimie comparée et surtout d'étudier en détail trois grandes questions publiées par ailleurs :

1° La cause du changement de coloration du chlorure cobaltéux (2).

2° La distinction entre l'eau de constitution et l'eau de cristallisation (application à l'ancien oxalate ferrique) (3).

3° La structure des composés organo-magnésiens (4).

Technique de la méthode.

L'appareil utilisé est un tube en U de 10 à 12 cm. de hauteur, construit en verre pyrex ou en bakélite (cette dernière substance est réservée à l'étude des fluorures complexes). Il est muni à sa base de deux robinets parallèles dont les voies ont, au moins, 4 mm. La substance étudiée (3 à 4 cm³) est disposée, dissoute dans l'eau,

l'alcool, l'éther, etc., à la partie inférieure du tube jusqu'au niveau des robinets préalablement bien dégraissés avec la benzine (5). Les robinets restent fermés pendant toute la suite de l'expérience. Ce fait distingue la méthode de celle que j'avais préalablement utilisée pour l'étude du cobaltcarbonate cobaltique (6), et par suite de celle qui fut imaginée par Coehn (7) pour l'électrophorèse. Après rinçage soigné des branches, celles-ci sont remplies d'un électrolyte convenable, fixé dans chaque cas particulier par la nature des ions que l'on veut déceler. Deux électrodes affleurent le liquide de chaque branche et sont mises en communication avec le secteur continu à 110 volts (ou 220 volts, dans certains cas). Ces électrodes sont en charbon, en aluminium, plus souvent en platine. La durée de passage du courant varie de 10 minutes à 4 heures.

Dans un modèle plus récent, j'ai soudé une troisième branche, sans robinet, à la courbure du tube. Outre la facilité de manœuvre de l'appareil qui est plus stable, il y a possibilité d'ajouter un liquide bien choisi, sans arrêter l'opération, ce qui peut donner des résultats qualitatifs sur la marche des ions. De plus, avec cet appareil à trois branches, on peut effectuer la migration d'ions à des températures variées; la solution pouvant se dilater librement sans modifier l'état de fermeture des robinets.

Pour tenir compte d'une dissymétrie possible de l'appareil, il est bon de recommencer l'expérience après avoir interverti les branches anodique et cathodique. Comme on ne graisse pas les robinets, ils s'usent; il est recommandé, sous peine d'observer des phénomènes de diffusion, de les faire roder tous les trois mois quand on en fait journellement usage. Il faut remarquer aussi que le procédé permet une récupération facile des substances, ce qui peut être nécessaire lorsqu'il s'agit de composés de germanium, de l'or et du platine.

La méthode s'applique aussi bien aux substances colorées qu'aux substances incolores. Dans ce dernier cas, on peut ajouter dans les branches un corps susceptible de développer une coloration avec l'un des ions ayant franchi le boisseau du robinet (eau oxygénée dans le cas de la solution chlorhydrique de chlorure de titane).

Dans tous les cas, le contenu des branches est transvasé dans des tubes à essais où les analyses qualitatives et quantitatives peuvent être faites à loisir.

Il y a plusieurs précautions à prendre dans l'emploi des tubes : 1° la substance étudiée ne doit pas être colloïdale; en effet, les micelles sont souvent arrêtées par l'espace capillaire compris entre le boisseau et le robinet. Toutefois, il y a là un excellent moyen d'isoler une substance minérale retenue par divers colloïdes biologiques. 2° Il ne faut pas toucher le tube dès que le courant passe. J'ai constaté aussi que dans les villes dépourvues de courant continu, l'emploi d'une commutatrice n'est possible que si le tube est placé sur un support distinct de celui du convertisseur. L'emploi d'un redresseur à oxyde de cuivre donne toujours des résultats nettement différents de ceux qui sont produits par un courant constant. 3° Il faut éviter l'addition d'un réactif précipitant dans les branches, car le fonctionnement ultérieur des robinets dégrais-

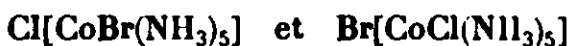
sés pourrait devenir difficile. 4° Il faut couper le courant bien avant que les ions, ayant franchi les boisseaux n'atteignent les électrodes. En effet, le phénomène d'électrolyse venant à se manifester, on pourrait obtenir des résultats tout à fait opposés à ceux que l'on est en droit d'attendre. 5° Avant tout fonctionnement d'un appareil neuf, on doit s'assurer que les robinets ne laissent pas diffuser les liquides. Pour cela, on place de l'eau distillée dans la partie courbe de l'appareil et, après avoir fermé les robinets, on dispose de l'acide chlorhydrique dans les branches. Au bout de 24 heures, et en l'absence de tout champ électrique, on ne doit pas déceler la présence de chlore dans la partie inférieure.

1^{er} CAS.

Le corps est isolé à l'état solide; son analyse est faite; une même substance n'a pas cheminé dans les deux branches.

C'est le cas le plus simple. Le procédé d'analyse a été essayé avec les complexes suivants dont la constitution ne fait plus de doute : ferrocyanure de potassium, cobaltinitrite de sodium, chlorure de chromi-hexa-urée, sel de Reinecke, acide aurichlorhydrique, chlorure de cobalti-nitro-pentammine, plato-nitrite de potassium, chromi-oxalate de potassium, acide sulfaminique, acide benzènesulfonique et ses sels, sel de Roussin de potassium, etc.

La méthode s'impose quand il s'agit de discerner deux méta-mères d'ionisation. Parmi les exemples connus, nous avons étudié les deux sels :



D'autre part, Spacu et Popper (8) ont montré, par la méthode réfractométrique que le chlorure cuivrique et le chlorure de cadmium donnent un complexe qui doit posséder l'une des formules $[\text{CuCl}_4]\text{Cd}$ ou $[\text{CdCl}_4]\text{Cu}$. L'expérience indique que tout le chlore et le cadmium se dirigent vers l'anode, tandis que tout le cuivre va du côté cathodique. La seconde formule est donc seule acceptable dans les conditions de concentration où j'ai opéré.

Dans le même ordre d'idées, la méthode permet souvent de distinguer entre un sel double et un complexe. La kaïnite artificielle, par exemple, écrite jusqu'ici $\text{SO}_4\text{Mg ClK } 3\text{H}_2\text{O}$ doit être figurée $[\text{MgClSO}_4(\text{H}_2\text{O})_3]\text{K}$ conforme à l'hexacoordination du magnésium, puisque, seul, le potassium se dirige vers la branche cathodique. Je me suis assuré par une méthode de conductibilité que la kaïnite est bien un électrolyte binaire (dans l'eau, à 25°). Il s'agit naturellement d'un complexe essentiellement fragile car tous les réactifs du magnésium, y compris l'hydroxy-8-quinoléine, permettent de déceler cet élément à l'état de cation dans la solution aqueuse de kaïnite.

La carnallite et la schönite, en solution aqueuse concentrée donnent aussi tout leur magnésium à l'anode, ce qui permet de leur attribuer des formules provisoires :



La première s'apparente au composé bleu fourni par le chlorure cobalteux (2) tandis que la seconde, par suite de considérations qui seront expliquées dans un autre mémoire est plutôt un dérivé de l'acide orthosulfurique SO_6H_6 , ce qui permet de l'écrire $[\text{Mg}(\text{SO}_6\text{H}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{K}_2$. Cette formule moderne de la schönite est compatible avec l'isomérisie *cis-trans* et l'isomérisie optique. Le sel de Mohr donnant intégralement son fer à l'anode répond au même type salin, soit $[\text{Fe}(\text{SO}_6\text{H}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NH}_4)_2$. On sait depuis longtemps que les aluns de fer et de chrome, à cause de leur couleur doivent être des complexes; en fait, ils libèrent intégralement le fer et le chrome dans la branche anodique (voir plus loin : 3^e cas).

Le constituant de la liqueur sulfo-chromique est un acide de formule $[\text{CrO}_3\text{SO}_4]\text{H}_2$ qui a pu être isolé sous forme solide et qui devient intermédiaire entre l'acide pyrosulfurique $[\text{SO}_3\text{SO}_4]\text{H}_2$ et l'acide bichromique $[\text{CrO}_3\text{CrO}_4]\text{H}_2$.

Le nitrate double de cérium et d'ammonium doit être représenté par $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6](\text{NH}_4)_2$ puisque le cérium qu'il renferme appartient exclusivement à l'anion. Le bromure de nickel ammoniacal conduit fort bien le courant quand il est en solution ammoniacale. Avec l'ammoniaque pure, il est impossible de déceler, même après 4 heures, la présence du cation ammonium dans la branche cathodique. Au bout de 10 minutes, avec « l'ammoniacate » envisagé, on reconnaît aisément le nickel et l'ammonium exclusivement à la cathode. Le terme ammoniacate peut donc être supprimé et l'on peut ranger le corps envisagé dans la famille des complexes hexacoordonnés en l'écrivant $\text{Br}_2[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]$. Sa couleur violette indiquait d'ailleurs nettement que ce n'est pas un sel de nickel.

Quand on dissout le platine dans l'eau régale, dans certaines conditions, on obtient des cristaux cubiques orangés, auxquels on donnait la formule $\text{Cl}_3\text{Pt} \cdot 2\text{ClNO}$. Tandis que tout le platine se dirige vers la branche anodique, on peut reconnaître la présence de l'acide nitreux (et nitrique) dans la branche cathodique. Le corps envisagé devient ainsi le platichlorure de nitrosyle $[\text{PtCl}_6](\text{NO})_2$ satisfaisant aussi à la systématique de Werner. Plus récemment, avec P. Fauconnier (9), en vue de mettre au point une nouvelle technique pour la recherche de l'or, j'ai montré que le composé analogue de formule $\text{Cl}_3\text{Au} \cdot \text{ClNO}$ n'est autre que le sel de nitrosyle de l'acide aurichlorhydrique $[\text{AuCl}_4]\text{NO}$.

Quand on sature d'ammoniac le trichlorure de phosphore, on obtient une poudre blanche, d'odeur forte, ayant sans doute la composition $\text{Cl}_3\text{P} \cdot 6\text{NH}_3$. Le phosphore ayant été décelé seulement en cathode sous forme d'acide phosphoreux (et phosphorique) avec la totalité de l'ammoniac, il est probable qu'on doit s'attendre à une formule telle que $\text{Cl}_3[\text{P}(\text{NH}_3)_6]$ ce qui apparenterait le phosphore avec le cobalt et le chrome trivalents (en collaboration avec P. Renaud).

Ces exemples montrent combien on doit agir avec prudence, dans les enseignements élémentaires relatifs à l'électrolyse. Le sodium peut être parfois dirigé vers l'anode comme dans le métaphosphate

de Graham et le phosphore vers la cathode dans la phosphamine précédente. La distinction entre métalloïdes et métaux devrait être rigoureusement abandonnée.

Le germanochloroforme donnant tout son germanium vers l'anode comme l'a montré A. Tchakirian (10), doit bien s'écrire $[\text{GeCl}_3]\text{H}$, formule établie d'ailleurs par d'autres procédés (Volkringer, Tchakirian et M^{me} Freymann) (11). Pour limiter ce premier cas, indiquons les résultats obtenus avec le sel de Streng, c'est-à-dire l'acétate triple d'uranyle, de magnésium et de sodium, obtenu journellement dans les laboratoires d'analyse au cours de la recherche du sodium par le réactif de Blanchetière ou celui de Kahane. La branche cathodique ne montre que du sodium. La branche anodique fournit un précipité avec l'ion phosphorique en milieu acétique ($\text{PO}_4\text{UO}_2\text{H}$); après filtration, addition d'ammoniacque et repos de 24 heures, on caractérise le phosphate ammoniacomagnésien. Si l'on néglige les molécules d'eau du sel de Streng (on n'est pas encore bien fixé sur leur nombre), on peut écrire sa formule :



établie en collaboration avec R. Charonnat. Naturellement, une telle formule laisse prévoir l'existence du pouvoir rotatoire pour le sel de Streng, mais celui-ci est trop fragile pour résister à l'action des alcaloïdes.

2° CAS.

La substance est isolée. C'est un autocomplexe.

Un même corps migre dans les deux branches.

Il est alors nécessaire, après passage du courant, de faire un dosage, plus exactement de déterminer suivant quel rapport atomique deux corps ont migré dans l'une des branches, généralement la branche anodique. On peut aller très vite dans cette voie grâce à la microélectrolyse, à l'emploi du micromousse de Pregl, etc. Les méthodes colorimétriques conviennent très souvent. Ces méthodes sont justifiées puisqu'on n'opère que sur quelques milligrammes de substance. J'ai eu recours aussi à l'électrotitrimétrie.

L'électrolyte disposé dans les branches devra donc être choisi avec grand soin.

On sait depuis longtemps que le chlorure ferrique Cl_3Fe doit avoir sa formule doublée (notamment, à cause de la densité de vapeur). Une formule possible est celle d'un ferrichlorure $[\text{FeCl}_6]\text{Fe}$. Cette substance donne bien du fer trivalent dans chaque branche. La mesure du rapport Fe/Cl avec le contenu de la branche anodique donne la valeur $1/6$ ce qui détermine la formule globale sans ambiguïté. J'ai suivi une marche analogue avec le chlorure cobaltique $[\text{CoCl}_6]\text{Co}$ préparé et étudié en collaboration avec M^{lle} Hibert (12), dans celle de la coloration verte donnée par les sels cobalteux avec les bicarbonates et l'eau oxygénée. Le constituant vert de ces liqueurs est le cobaltcarbonate cobaltique $[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]\text{Co}$

que j'ai isolé et décrit il y a quelques années (13). On peut ranger également dans ce cas, l'étude faite sur l'oxalate ferrique (3) et sur les composés organomagnésiens (4) qui sont des autocomplexes. Le sulfate manganique a été préparé à l'état de pureté par Domange (14). Très bon conducteur du courant, ce sel s'est montré — tout comme le sulfate de fer, le sulfate d'aluminium, le sulfate de chrome trivalents que j'ai analysés comparativement — un autocomplexe de formule $[\text{Mn}(\text{SO}_4)_3]\text{Mn}$ susceptible de posséder le pouvoir rotatoire. Ouvrons ici une parenthèse pour signaler un important dégagement d'ozone, à l'anode, au cours de la migration. Il résulte de quelques essais systématiques (en collaboration avec L. Domange) qu'on peut éviter la préparation délicate du sulfate manganique et pratiquer l'électrolyse, dans un tube en U, d'une solution sulfurique de sulfate manganoux. Il faut refroidir énergiquement la branche anodique.

Enfin, le chlorure d'or Cl_3Au , envisagé de la même façon, en solution aqueuse concentrée, n'est autre que le sel aurique de l'acide aurichlorhydrique $[\text{AuCl}_4]_3\text{Au}$ tandis que le chlorure de cobalt dihydraté $\text{Cl}_2\text{Co} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ doit avoir sa formule triplée suivant $[\text{CoCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]_2\text{Co}$. C'est le sel de cobalt de l'acide bleu que j'ai découvert (2). Il nous paraît violet car il est formé d'un anion bleu associé à un cation rose. Ce résultat n'est qu'un cas particulier de ceux obtenus avec le tube à trois branches décrit plus haut :

A 15°, on dispose dans ce tube une solution légèrement chlorhydrique de chlorure cobalteux rose. Tout le cobalt va à la cathode.

Vers 30°, la solution est violacée; du cobalt se dirige dans chaque branche. Le cobalt anodique est toujours accompagné de chlore dans le rapport $\text{Co}/\text{Cl} = 1/3$.

Vers 60°, la solution est bleue; on ne trouve plus pratiquement de cobalt à la cathode; le résultat est le même que ci-dessus dans la branche anodique. Les résultats résumés dans ce deuxième cas montrent que j'avais raison jadis, d'écrire (15) : « *Il y a des corps simples qui n'ont aucun sel binaire; toutes leurs combinaisons sont des complexes* ». Les expériences effectuées jusqu'à ce jour me permettent d'affirmer qu'il en est ainsi pour le cobalt, le chrome, l'or trivalent, le thallium et le platine.

Il existe plusieurs exemples d'autocomplexes, dont l'étude était à peine ébauchée et dans lesquels un même corps simple n'a pas, dans l'anion, la valence qu'il possède dans le cation. Le fait se rencontre notamment dans la chimie du fer, du cobalt, du manganèse, de l'or et du thallium. Quand on examine les formules brutes de quelques-uns de leurs composés, on est frappé d'y trouver, à première vue, des valences fractionnaires ou des valences que la situation dans la table de Mendéléeff ou, ce qui revient au même, la structure électronique, ne permet pas d'attribuer aux corps simples correspondants. C'est peut-être pour l'étude de ces corps que le tube m'a rendu le plus de services.

Ainsi, le chlorure d'or Cl_2Au n'existe pas; c'est en réalité l'aurichlorure d'or monovalent $[\text{Au}'''\text{Cl}_4]\text{Au}'$.

Werner avait prévu la formule $[\text{Ti}'''\text{Cl}_4]\text{Ti}'$ pour l'ancien chlorure

de Lamy Cl_2Tl ; je suis maintenant en mesure de le confirmer; il en est de même pour le chlorure Cl_3Tl_2 de Crookes qui est mieax écrit $[\text{Tl}^{\text{III}}\text{Cl}_6]\text{Tl}'_3$. J'ai rapproché intentionnellement ces deux exemples pour signaler que le principe de la coordinence fixe d'un même élément, sous la même valence (ici le thallium trivalent) peut souffrir quelques exceptions (tout comme le principe de la tétravalence fixe du carbone).

La dernière formule écrite est renforcée par un fait d'ordre stéréochimique. Si l'on remplace trois atomes de chlore par trois atomes de brome, on obtient deux corps isomères, l'un orangé, l'autre vermillon, conduisant bien le courant, devant se formuler $[\text{Tl}^{\text{III}}\text{Cl}_3\text{Br}_3]\text{Tl}'_3$ mais se représentant différemment sur l'octaèdre de Werner.

Voici maintenant une remarque d'ordre général, basée sur la théorie des affinités d'Abegg et Bodländer (16) et sur les résultats analytiques précédents.

Si un même corps simple sous deux valences différentes fournit des autocomplexes, ceux-ci sont toujours plus stables quand l'ion complexe renferme le corps simple sous sa valence la plus instable. Dans le cas contraire, la stabilité est si faible, que l'on ne connaît pas, pour ainsi dire, d'exemple dans la littérature chimique, montrant à l'état d'ion simple, un élément sous sa valence la plus instable. Ainsi, reprenons le cas du thallium qui possède les valences principales 1 et 3 (j'ai montré plus haut que la valence 2 n'existe pas pour ce corps). La valence 1 (corps thalleux) est beaucoup plus stable que la valence 3 (corps thalliques). Donc, quand un complexe devra renfermer du thallium monovalent et du thallium trivalent, ce dernier entrera toujours dans l'ion complexe, pour donner, par ex. le corps déjà cité $[\text{Tl}^{\text{III}}\text{Cl}_6]\text{Tl}'_3$. Inversement, on n'a jamais pu préparer un composé tel que $[\text{Tl}'\text{Cl}_4]\text{Tl}^{\text{III}}$.

On ne connaît aucune cobaltoammine cobaltique; par contre, on a isolé des cobaltiammines cobalteuses. Exemple :



Il existe actuellement une soixantaine d'exemples identiques.

Les exceptions ne sont qu'apparentes, je les ai toutes levées, soit que les corps correspondants n'existent pas, soit qu'ils aient des formules fausses. Envisageons le cas du fer sous ses deux valences principales 2 et 3. La valence 3 est plus stable que la valence 2. Le ferrocyanure ferrique (bleu de Prusse) est relativement robuste et a pu être analysé. Le ferricyanure ferreux que l'on désigne sous le nom de bleu de Turnbull est un produit colloïdal et n'a jamais pu être analysé. Même s'il l'est un jour, il est incomparablement plus instable que le bleu de Prusse vers lequel il évolue spontanément.

Cette remarque peut servir de guide pour rectifier des formules écrites en notation dualistique et pour prévenir le chercheur qui veut préparer un autocomplexe devant renfermer un corps simple sous deux états différents d'oxydation.

3^e CAS.

La substance donne au même corps simple dans chaque branche mais n'est pas un autocomplexe.

Ce corps se rencontre chaque fois que le solvant détruit partiellement le complexe qui reste ainsi en équilibre avec ses ions. Suivant la dilution, on en trouvera des quantités variables dans les branches. Ainsi l'alun ordinaire de potassium, fournit tout son aluminium à l'anode, en solution concentrée; c'est alors un aluminosulfate de potassium. En solution centinormale, tout l'aluminium se porte vers la cathode. Entre ces deux concentrations, l'aluminium se partage dans les deux branches. Les termes : sels doubles, sels triples, etc., pourraient être conservés, à la rigueur, pour désigner les produits de dégradation de quelques complexes. Remarquons qu'avec la formule de l'alun :



en solution concentrée on prévoit deux formes stéréoisomères *cis* et *trans*, suivant que les deux molécules d'eau anodiques sont, sur le schéma octaédrique, aux extrémités d'une même arête ou aux extrémités d'un même axe quaternaire. Or, on connaît depuis longtemps deux formes solides d'alun. Le schéma *cis* laisse prévoir l'existence du pouvoir rotatoire (même si, parmi les 10 molécules d'eau de cristallisation, certaines sont associées aux radicaux sulfuriques). J'ai essayé sans succès de dédoubler divers aluns. J'avais peut-être, en mains, la forme *trans* indédoublable par nature, à moins que la présence de deux molécules d'eau dans l'anion ne produise une racémisation rapide. Il y aurait peut-être quelque chance de succès avec l'alun de rhodium.

La solution chlorhydrique de chlorure de titane-IV renferme, de même, de l'acide titane-IV-chlorhydrique $[\text{TiCl}_6]\text{H}_2$ (en collaboration avec M^{me} Rumpf (17) avec les ions provenant de Cl_4Ti . De son côté, J. Guéron (18) qui fut l'un des premiers à utiliser mes méthodes, a mis en évidence, dans les solutions concentrées de chlorure stannique, comme dans celles d'acide stannichlorhydrique, un transport anodique important d'étain. Ces faits confirment les résultats précédemment obtenus par l'auteur cité, grâce à l'emploi des spectres Raman.

Il est évident que dans toutes ces expériences, il faudrait trouver un solvant n'altérant pas la substance; il n'en est jamais ainsi avec les corps du type eau; si par hasard, on découvre un solvant comme le benzène, la pyridine, etc., le courant ne passe que difficilement. C'est sans doute la raison pour laquelle J. Amiel (19) n'a pu mettre en évidence le caractère complexe indéniable de divers bromures doubles contenant du nickel. Les nombreux essais de cet auteur auraient sans doute réussi dans l'acide bromhydrique anhydre.

4° Cas.

La substance est isolée et non-électrolyte.

L'existence d'un tel paragraphe ne semble guère se justifier, car il n'y a aucun doute possible pour écrire la formule d'un complexe non-électrolyte. Ainsi, l'acétylacétonate cobaltique de Debiegne et Urbain (20) n'est pas un sel cobaltique mais un complexe interne $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{-CO-CH-CO-CH}_3)_3]$.

Cependant, on sait qu'en chimie minérale, ce terme de complexe non électrolyte n'a pas une rigueur absolue; l'hydrolyse détruit de tels complexes d'autant plus rapidement qu'ils renferment des anions plus forts. Le tube à robinets peut alors servir de guide qualitatif pour suivre l'évolution jour par jour. Je n'ai étudié à cet égard que la cobalti-trinitro-triammine $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$ qui ne conduit pas le courant, à la température ordinaire pendant la première journée de sa mise en solution mais qui devient progressivement un nitrite comme le décèle le contenu de la branche anodique.

5° Cas.

La substance complexe n'est pas isolée.

On opère une migration d'ions et l'on dose avec précision le contenu de la branche anodique ou de la branche cathodique. Comme on ne part pas d'un poids connu de substance, on ne peut exprimer que des rapports; si les termes de ces derniers sont des nombres entiers, on est en droit de conclure qu'une seule sorte d'ions complexe est apparue; si l'on trouve des nombres compliqués, il faut s'attendre à un mélange en équilibre.

On dit couramment, en analyse, que le chlorure d'argent se dissout dans l'ammoniaque. On doit dire qu'il donne un complexe de formule $\text{Cl}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$ stable seulement en milieu ammoniacal. Or, l'ammoniaque, comme nous l'avons dit plus haut, ne donne pas d'ions ammonium décelables dans l'appareil. Comme on recueille dans la branche cathodique, une solution contenant de l'argent dans le rapport constant $\text{Ag}/\text{NH}_3 = 1/2$, que d'autre part, on ne décèle le chlore qu'à l'anode, la formule ci-dessus peut être considérée comme exacte.

P. Job a prévu aussi (21) que le chlorure thalleux peut donner un cation monovalent analogue de formule $[\text{TlEn}]^+$ avec l'éthylène diamine. Je l'ai d'abord vérifié et j'ai pu, ensuite, isoler le corps attendu de la façon suivante :

1 gramme de thallium est traité par l'eau oxygénée jusqu'à complète dissolution. L'hydroxyde thallique brun-rouille précipite; on le neutralise exactement par l'acide chlorhydrique et l'on porte à l'ébullition.

Quand le chlorure thalleux blanc est sur le point de précipiter, on traite la liqueur par 5 grammes d'éthylène diamine (monohydrate commercial) et l'on abandonne en vase fermé pendant 24 heures. Au bout de ce temps, 20 cm³ d'alcool absolu ajoutés

par petites portions, déterminent la précipitation d'un corps jaune pâle sensible à l'humidité, soluble dans l'éthylène diamine et y conduisant le courant, lentement attaqué (en vue de l'analyse) par l'acide azotique. La formule trouvée est bien $\text{Cl}[\text{TiEn}]$ (Ti : 68 0/0, Cl 11,8 0/0).

Signalons pour terminer, qu'un processus identique a été suivi pour trouver la nature des colorations variées fournies par les phénols et le chlorure ferrique.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) G. URBAIN. L'hydrolyse des sels complexes. *Bull. Soc. Chim.*, 1929, 45, 562.
- (2) Cl. DUVAL. *C. R.*, 1935, 200, 934.
- (3) Cl. DUVAL. *C. R.*, 1936, 202, 845.
- (4) Cl. DUVAL. *C. R.*, 1936, 202, 1184.
- (5) Cl. DUVAL. Documentation scientifique, 1935. N° 35, 145, et *C. R.* 1935, 200, 2175.
- (6) Cl. DUVAL. Manipulations de Chimie. Masson, 1932, p. 109.
- (7) COHEN. *Z. Elektroch.*, 1909, 15, 653.
- (8) SPACU et POPPER. *Bull. Soc. stiinte Cluj*, 1934, 3, 128.
- (9) Cl. DUVAL et P. FAUCONNIER. *Mikrochimica Acta*, janvier 1938.
- (10) TCHAKIRIAN. *C. R.*, 1937, 204, 117.
- (11) VOLKRINGHER, TCHAKIRIAN et M^{me} FREYMAN. *C. R.*, 1935, 199, 292.
- (12) Cl. DUVAL et D. HIBERT. *C. R.*, 1937, 204, 730.
- (13) Cl. DUVAL. *C. R.*, 1930, 191, 615.
- (14) DOMANGE. *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 594.
- (15) Cl. DUVAL. Manipulations, page 65.
- (16) AEGG et BODLÄNDER. *Z. anorg. Chem.*, 1899, 20, 453.
- (17) M. E. RUMPF. Thèse de doctorat, Paris, 1937.
- (18) GUÉRON. *Ann. Chim.*, 1935, 3, 326.
- (19) AMIEL. *C. R.*, 1935, 201, 1198.
- (20) DEBIERNE et URBAIN. *C. R.*, 1899, 129, 302.
- (21) P. JOB. *Ann. Chim.*, 1928, 9, 195.

(Sorbonne. Laboratoire de Chimie Générale.)

N° 108. — Vérification expérimentale de la remarque d'Ostwald sur l'évolution des systèmes chimiques; par A. TIAN.

(6.3.1933.)

Après avoir rappelé l'importance de la remarque d'Ostwald, l'auteur est amené à chercher un exemple de vérification tout à fait démonstratif. La précipitation de l'iodure mercurique paraît satisfaisante. En modifiant les conditions de l'expérience on peut montrer en outre que la règle d'Ostwald n'a rien d'absolu et doit présenter nécessairement des exceptions.

1. On sait qu'un système abandonné à lui-même dans un milieu à température fixe tend à se transformer dans un sens tel que son potentiel thermodynamique (à V ou à P constants) diminue.

Comme Ostwald l'a remarqué, si une transformation chimique se réalise spontanément, en général le potentiel thermodynamique diminue par degrés, le système en évolution prenant rarement d'emblée l'état définitif d'équilibre pour lequel le potentiel est minimum.

Le fait est important. Grâce à cette propriété précieuse on peut obtenir des composés instables, souvent fortement endothermiques, aux stades d'arrêt des réactions. La préparation des composés explosifs, dérivés oxygénés des halogènes, composés halogénés de l'azote, etc. . . est précisément réalisée par cette voie.

Il est donc utile d'insister sur la règle d'Ostwald et d'en donner un exemple tangible. Dans les cours et traités de Chimie on cite généralement le cas du système ($\text{Cl}_2 + 2\text{HONa}$) qui évolue vers l'état final ($2\text{ClNa} + 0,5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$), après être passé par divers stades intermédiaires avec formation des composés ClONa , ClO_3Na , ClO_4Na . Cet exemple ne paraît pas être très heureusement choisi, car les conditions théoriques ne sont point réalisées au cours des diverses réactions auxquelles on fait appel : toutes ces réactions ne s'effectuent pas, en effet, lorsque les réactifs sont placés dans une enceinte à température fixe.

2. Pour illustrer la remarque d'Ostwald il faut s'adresser à une réaction vraiment monotherme. Il est désirable, en outre, de donner un exemple dans lequel le stade intermédiaire apparaisse avec netteté, sans qu'il soit nécessaire de le mettre en évidence par des essais spéciaux de chimie analytique. La coloration passagère d'un système au cours de son évolution, si elle permet de caractériser sans hésitation un composé transitoire, remplirait bien le but cherché. Enfin il n'est pas inutile de pouvoir montrer à l'avance l'instabilité de ce composé par son aptitude à donner spontanément le système final.

3. Je propose comme exemple la précipitation d'un sel mercurique par un iodure alcalin.

On sait que le mélange des solutions de ces sels donne naissance, quand il n'y a pas d'excès notable de l'une ou de l'autre, à un précipité rouge éclatant d'iodure mercurique. Cet état final est précédé d'un état intermédiaire facile à saisir en milieu dilué : il se fait passagèrement une modification instable, jaune, du même composé.

Le mode opératoire pourra être le suivant :

a) Montrer d'abord l'existence des deux variétés d'iodure mercurique et la transformation spontanée, à la température ordinaire, de la variété jaune en iodure rouge vif : la jolie expérience qui consiste à écrire en rouge, avec un crayon quelconque, sur du papier enduit de la variété jaune, est tout à fait démonstrative (1) : elle

(1) On sait qu'après avoir frotté du papier filtre avec de l'iodure rouge en poudre, il suffit de passer légèrement le papier sur une flamme pour obtenir la variété jaune, stable au-dessus de 130° , mais instable à froid. Quoique la transformation inverse se fasse spontanément à la température ordinaire, elle est trop lente pour être montrée à un cours. Le frottement l'accélère beaucoup.

montre que, sans apport appréciable d'énergie, la poudre jaune tend à rougir.

b) Mélanger une solution millimolaire (2,7 g. au litre) de chlorure mercurique avec son volume d'une solution double millimolaire (3,3 g. au litre) d'iodure de potassium. Le mélange devant être vite fait, il est bon de placer dans des vases à large ouverture les liquides à réunir.

On voit d'abord se former un précipité d'un beau jaune qui, après une ou deux secondes, se transforme en un autre un peu chatoyant, donnant à la liqueur un aspect rose laiteux : il se fait probablement, au début, de très petits cristaux de la variété rouge. Au bout d'un moment la teinte rouge s'accuse de plus en plus et, après environ 10 minutes, on obtient l'iodure mercurique avec sa couleur habituelle, rouge vif. On hâte le mûrissement du précipité de microcristaux et son dépôt en versant un *petit* excès, un quart par exemple, de la solution d'iodure alcalin (2). En milieu encore plus étendu (chaque solution additionnée de son volume d'eau) le précipité jaune persiste davantage, 5 à 10 secondes, mais l'aspect rouge vif du précipité est aussi plus long à se manifester.

4. Cette expérience se prête à une remarque assez curieuse : on sait que toute variété instable a une solubilité supérieure à celle de la même substance prise dans son véritable état d'équilibre, à condition que l'une et l'autre formes donnent, avec le solvant employé, des solutions de même nature. Comme il est vraisemblable qu'il n'existe à l'état dissous qu'un seul iodure mercurique, c'est donc après le mélange des réactifs, la variété la plus soluble qui cristallise la première.

5. Enfin il est possible de montrer sur ce même exemple que la règle d'Ostwald n'a rien d'absolu et souffre *nécessairement* des exceptions.

En effet, la variété jaune ne peut apparaître en milieu non saturé par ce composé. Or, par addition d'eau il est théoriquement possible, en vertu de la remarque faite au paragraphe 4 de dépasser la saturation de la variété instable sans arriver à empêcher la précipitation de l'autre variété.

Toutefois en solution purement aqueuse, l'expérience n'est pratiquement pas réalisable : à cause de la faible solubilité de l'iodure jaune, le dépôt de la forme stable serait trop peu abondant pour être visible. Il vaut mieux opérer en présence d'une certaine quantité d'alcool.

La présence d'alcool augmente, comme on sait, la solubilité de la variété rouge. Il en est donc forcément de même pour l'autre variété qui reste toujours la plus soluble. Par suite on doit arriver, sans avoir à ajouter une quantité inadmissible d'eau, mais un volume raisonnable d'alcool, à créer un milieu capable de dis-

(2) L'action de l'iodure alcalin (en très petit excès) s'explique par la formation réversible d'iodomercurate. La solubilité de l'iodure mercurique est ainsi augmentée, ce qui facilite la disparition des petits cristaux au profit des gros.

soudre la forme intermédiaire et à donner naissance, directement, à la forme définitive.

Effectivement si l'on ajoute à chaque solution son volume d'alcool à 95°, la réunion des deux liquides ne donne pas de précipité jaune. Le précipité rouge se forme néanmoins ; il est vrai qu'il tarde un peu à apparaître et il est naturellement moins abondant, la majeure partie du sel restant dissous.

On voit qu'en mettant en jeu une simple réaction de précipitation il est facile de montrer, correctement et rapidement, une vérification de la remarque d'Ostwald ; on peut, en outre, en l'expliquant, indiquer incidemment une exception obligatoire à cette règle.

(Laboratoire de Chimie générale. Faculté des Sciences de Marseille.)

N° 109. — Définition structurale des auxochromes et des chromophores ; M. MARTINET.

(7.3.1938.)

Les groupes atomiques agissant sur la coloration ou l'absorption sélective peuvent être divisés en deux classes chromophores et auxochromes, et cette distinction paraît opportune. On peut donner de chacun de ces groupements une définition basée sur la considération de leur structure et prévoir à partir de ces définitions que l'accumulation dans une même molécule soit de chromophores seuls, soit d'auxochromes seuls est beaucoup moins favorable à la coloration que la présence simultanée de quelques groupements de chacune des deux classes.

Puisque nous n'avons connaissance du monde physique que par nos sens et que nos sens ne sont excités que par l'énergie le monde physique ne sera pour nous constitué que d'énergie. Mais il y a différentes sortes d'énergies transformables les unes dans les autres ; donc l'énergie n'est pas simple, ce qui signifie qu'elle est elle-même formée de divers constituants. Les physiciens ont reconnu dans l'énergie trois constituants : la matière, l'espace et le temps. Il y aura donc trois réalités physiques fondamentales : espace, matière et temps, d'ailleurs inconnaissables pour nous les uns indépendamment des autres.

Un objet matériel à un instant donné est pour nous le résidu d'abstraction du temps du complexe énergie. Un objet est constitué par de la matière distribuée d'une certaine manière dans l'espace. Or, si la Science nous donne quelques renseignements sur la distribution de la matière dans l'espace elle semble jusqu'ici incapable de nous donner des renseignements sur la matière elle-même. La Science étudie des formes plutôt que des matières. Quand on étudie la matière, on se place à une échelle déterminée. A cette échelle on considère des formes ou structures à la formation desquelles contribuent des éléments matériels que nous considé-

rons globalement en faisant abstraction de leur structure. Ainsi un sculpteur considérera des formes qui sont des statues et une matière qui sera par exemple le marbre. Mais le marbre qui est une matière pour le sculpteur n'est plus qu'une forme pour le pétrographe. Le pétrographe dira que le marbre et le spath d'Islande ne sont que deux formes d'une même matière, la calcite. Or, pour le minéralogiste la calcite n'est comme l'aragonite qu'une forme de carbonate de calcium qu'il considérera comme matière. A son tour le chimiste envisagera le carbonate de calcium comme formé de plusieurs matières hétérogènes les ions calcium et les ions carboniques; ces derniers eux-mêmes formés d'atomes de carbone et d'oxygène. Mais pour l'atomiste, ces ions et atomes ne seront que des formes dont les éléments matériels sont des neutrons, des positrons et des négatrons et ces derniers éléments ne sont pas simples eux-mêmes. La matière se dérobe toujours à nos investigations. Tout ce que nous en connaissons en dehors de sa masse peut-être, c'est sa distribution dans l'espace, c'est-à-dire sa structure ou sa forme.

La matière et la forme seront donc les qualités premières des objets. Si nous les connaissons nous pouvons espérer en déduire toutes les autres qualités qui sont des qualités secondes. Le premier but de la Science sera donc de déterminer la structure des corps et le second de déduire les propriétés de ces structures. Les chimistes se sont beaucoup occupés d'établir des structures et ils y sont d'ailleurs arrivés brillamment quoique leur travail soit bien loin d'être achevé. Ils cherchent actuellement à déduire de ces structures les qualités secondes. Dans certains cas ils y sont déjà parvenus d'une manière satisfaisante, mais presque toujours quand ces qualités secondes dépendaient presque exclusivement de la nature des éléments matériels de leur science, les atomes, et peu de la structure. Dans certains cas ils sont arrivés à exprimer les qualités secondes par des nombres. Il en a été ainsi par exemple de la réfraction moléculaire, du parachor, etc. Mais quand la distribution des atomes dans les molécules a un retentissement complexe sur les qualités il ne sont arrivés qu'à des résultats qualitatifs, tel est le cas de la couleur.

Ils ont fourni dans ce chapitre de nombreuses lois empiriques satisfaisantes dans un domaine particulier mais non convenablement reliées les unes aux autres.

On s'accorde pour reconnaître que la coloration est due non à des molécules entières mais à certains groupements atomiques contenus dans les molécules et ceci à l'inverse de ce que l'on observe pour la densité de vapeur, le parachor et la réfraction moléculaire. C'est donc sur ces groupes d'atomes qu'il faut faire porter notre attention. Mais immédiatement à leur sujet on reconnaît des divergences entre les opinions des chimistes. Certains d'entre eux, comme M^{me} Ramart-Lucas, ne reconnaissent qu'une espèce de tels groupements et les désignent sous le nom de chromophore. D'autres au contraire pensent que les groupements qui influent sur la coloration des corps sont de deux sortes et les distinguent en chromophores et auxochromes. Par exemple

M^{me} Ramart désigne par le terme chromophore le groupe aminogène NH_2 aussi bien que le groupe carbonyle CO alors que pour d'autres chimistes comme Kauffmann, le groupe CO est un chromophore et le groupe NH_2 un auxochrome. M^{me} Ramart considère, d'ailleurs, comme synonyme les termes chromophores et groupes absorbants. Si les deux termes n'étaient pas utilisés indifféremment par M^{me} Ramart, les chimistes partisans des deux sortes de groupements pourraient dire que les groupes absorbants se divisent en chromophores et auxochromes et M^{me} Ramart nierait simplement l'opportunité d'une telle division, mais il n'y aurait plus de discussion pour le choix des termes. Partisan de la distinction des groupes absorbants en deux classes je vais essayer de développer, ici, les raisons de mon opinion.

Cherchons donc à délinir les groupes qui contribuent dans les molécules à l'absorption de la lumière. On peut donner d'un objet une définition extrinsèque ou intrinsèque. Dans une définition extrinsèque nous considérons non l'objet en lui-même mais les causes de son existence c'est-à-dire les causes efficaces qui le produisent et les causes finales en vue desquelles il est envisagé. Ainsi on dira par exemple, qu'un colorant est un produit chimique fabriqué ou isolé en vue de le fixer sur les fibres pour communiquer à ces dernières une coloration particulière. Mais une telle définition n'est pas une définition scientifique. Elle ne laisse, du corps envisagé, rien prévoir qui ne soit contenu explicitement dans la définition.

A côté des définitions extrinsèques il y a des définitions intrinsèques qui envisagent en eux-mêmes les objets à définir. Or nous distinguerons encore deux classes de définitions intrinsèques : les définitions descriptives et les définitions essentielles. Une définition sera descriptive si l'objet à définir est nettement déterminé par ses qualités secondes, c'est-à-dire en somme, par ses propriétés. On dira par exemple que l'eau est un liquide qui se solidifie à 0° et bout à 100° dans les conditions normales, qui est incolore sous une épaisseur ordinaire, qui possède un indice de réfraction de 1,33, etc., etc. L'eau qu'il fallait définir le sera parfaitement, car on ne saurait plus alors la confondre avec un autre corps. Cette définition bien plus parfaite qu'une définition extrinsèque l'est pourtant bien moins qu'une définition intrinsèque essentielle qui envisage non plus les qualités secondes mais les qualités premières des corps, c'est-à-dire uniquement la composition et la structure en envisageant comme composition les éléments matériels à l'échelle de la science considérée et comme structure la distribution de ces éléments dans l'espace. Nous dirons ainsi que l'eau est composée d'un atome d'oxygène possédant un octet complet de symétrie sensiblement tétraédrique et portant deux protons sur deux de ses doublets électroniques. De la connaissance de la structure plus intime de l'atome d'oxygène et du proton nous pourrions à l'aide de cette définition de l'eau déduire, si la Science était assez avancée, toutes ses propriétés. Dans l'état actuel il sera notamment facile de voir qu'elle est formée de molécules à propriétés de dipôles électriques, qu'elle aura un certain pouvoir ionisant,

qu'elle pourra fixer un proton pour donner un ion oxonium sur chacune de ses molécules, qu'elle aura tendance à l'association donc une volatilité bien moindre que les molécules diatomiques ordinaires, etc.

Il semble donc bien évident que toutes les fois qu'on le peut il est scientifique de remplacer une définition extrinsèque par une définition intrinsèque et une définition intrinsèque descriptive par une définition intrinsèque essentielle. Cette dernière sera la définition qui sous la forme la plus brève contiendra en puissance le plus de prévisions possibles.

D'instinct d'ailleurs les chimistes remplacent ces définitions les unes par les autres. Entre autres exemples : autrefois on étudiait dans un même groupe des acides comme l'acide acétique, l'acide picrique, l'acide urique, etc. Or, maintenant le premier est étudié avec les acides carboxylés, le second avec les phénols et le troisième avec les uréides. En effet, autrefois on considérait les acides comme définis par la propriété qu'ils ont de faire disparaître la causticité d'un corps tel que la potasse et décolorer certains réactifs. Maintenant on ne se base plus sur une propriété pour définir les acides mais on se base au contraire sur leur structure. Le groupe se trouve dissocié. L'acidité n'est plus qu'une propriété secondaire qu'on cherche à prévoir par la structure et la composition.

Les chimistes qui estiment qu'il est prématuré de donner une définition intrinsèque essentielle des groupes absorbants sont parfaitement logiques en les définissant uniquement d'une manière nominale en disant que ce sont des groupes qui introduits dans les molécules leur confèrent la propriété d'absorber la lumière. Il est seulement à regretter qu'à l'expression de « groupes absorbants » on cherche à substituer le mot « chromophore » si ce dernier a exactement le même sens. Mais il est parfaitement légitime aussi de rechercher une définition intrinsèque essentielle de ces groupes.

Or, encouragé par la distinction que l'on fait depuis soixante ans, c'est-à-dire depuis Otto Witt entre deux classes de groupes influant sur l'absorption : chromophores et auxochromes, je vais chercher à montrer que cette classification en deux groupes semble s'imposer quand on désire définir « essentiellement » les groupes agissant sur l'absorption.

On sait que les électrons sont disposés en couches autour du noyau des atomes. Les électrons se meuvent sur des orbites déterminées. Pour faire passer un électron d'une orbite sur une autre il faut lui fournir une certaine énergie correspondant à une radiation d'une longueur d'onde déterminée. La radiation se trouve donc de ce fait absorbée et la longueur d'onde de la lumière observée dépend de l'orbite initial et de l'orbite finale. Quand l'orbite sur laquelle se trouve l'électron est très stable il faut une radiation de très faible longueur d'onde pour faire sauter l'électron sur une orbite de plus grand diamètre, la longueur d'onde de la lumière absorbée sera donc d'autant plus grande que le passage correspond à une énergie plus petite. Ce seront donc les électrons les

moins liés qui absorberont la lumière de la longueur d'onde la plus grande. La stabilité d'un électron sur une orbite est notamment conditionnée par son éloignement du noyau et par l'imperfection de la couche à laquelle cet électron appartient. On sait en particulier que plus l'électron est éloigné du noyau, plus facilement on pourra l'éloigner davantage et d'autre part que plus l'électron appartient à un système stable, doublet ou surtout octet, plus il sera difficile de l'en faire sortir. Or ces électrons subissent en général non seulement l'attraction du centre positif du noyau autour duquel ils gravitent, mais aussi l'attraction d'autres centres positifs pouvant exister dans la molécule. La stabilité de l'électron dépend donc non seulement de sa place dans l'atome mais encore de l'action de certains centres positifs extérieurs à cet atome. Nous aurons, en général deux groupes à considérer dans une molécule au point de vue de l'absorption le groupe contenant l'électron absorbant et nous l'appellerons auxochrome et le groupe positif influant sur la stabilité de l'auxochrome et nous l'appellerons chromophore.

Le chromophore et l'auxochrome sont donc ainsi définis d'une manière réelle, essentielle. Ces définitions reposent en effet sur la considération des éléments matériels des groupements considérés soit les électrons et les noyaux atomiques et sur la structure, c'est-à-dire sur les relations spatiales de ces électrons et de ces noyaux.

Mais avant d'aller plus loin pour qu'il n'y ait pas de malentendu je voudrais insister sur le fait qu'il n'est pas toujours nécessaire de considérer les auxochromes et les chromophores comme appartenant à des groupes atomiques séparés. La meilleure preuve en est que des atomes isolés peuvent absorber la lumière même visible. C'est ainsi que les vapeurs de sodium ou d'argent sont colorées bien que monoatomiques. Mais ces atomes de sodium ou d'argent contiennent encore un électron relâché et un centre positif et ceci semble indiquer que pour définir le chromophore et l'auxochrome il est nécessaire de se placer à une échelle plus petite que l'échelle moléculaire. En toute rigueur un auxochrome devrait être considéré comme un électron se mouvant sur une orbite suffisamment relâchée pour pouvoir en être expulsé par un photon correspondant à une longueur d'onde ultraviolette ou visible. Un chromophore est un centre positif conditionnant le champ dans lequel l'électron auxochrome se meut. Ces deux groupes ou éléments peuvent appartenir au même atome mais cela n'est pas nécessaire d'où l'obligation de considérer parfois et même souvent des groupements auxochromes et des groupements chromophores. Les groupes auxochromes sont les groupes atomiques qui contiennent les électrons à orbites relâchées et les groupes chromophores sont les groupes atomiques qui contiennent des centres positifs agissant sur l'électron auxochromique en plus du noyau positif de l'atome auquel appartient cet électron.

Faisons une autre remarque. Il semble donc bien que l'auxochrome soit ou contienne la particule essentielle produisant l'absorption, c'est donc lui que l'on devrait appeler chromophore. Il paraîtrait logique d'interchanger les dénominations actuelles de

chromophore et d'auxochrome. Oui, mais si on ne veut pas créer une confusion inextricable il faut renoncer fréquemment en Science à vouloir conserver aux expressions leurs sens étymologiques. Le courant électrique des physiciens ne va-t-il pas exactement en sens inverse du courant électronique qui est la réalité physique conditionnant les phénomènes produits par ce courant. N'appelle-t-on pas « ions » des particules de chlore et de sodium figées dans le cristal de chlorure de sodium bien que ces particules aient perdu la mobilité qui leur a valu leur nom. J'ai donné aux deux groupements que je définis des noms qui sont utilisés depuis soixante ans pour désigner dans un grand nombre de cas des groupements définis seulement d'une manière nominale et non réelle.

Un chromophore agit donc sur un auxochrome en attirant ses électrons. Si cette attraction était très forte le chromophore attirerait pour l'accaparer complètement l'électron de l'auxochrome, c'est-à-dire qu'il se réduirait en oxydant l'auxochrome. Eu effet, quand on dit que le calcium s'oxyde c'est que ses deux électrons superficiels lui sont arrachés par un atome tel que l'atome d'oxygène qui s'est, dans cette opération, réduit en s'entourant d'un octet complet. Dans le chlorure de sodium, le sodium est oxydé et le chlore est réduit, un cation est plus oxydé que l'atome qui lui correspond et un anion est plus réduit que l'atome qui lui a donné naissance. On peut donc dire que le chromophore est un groupement qui tend à se réduire et l'auxochrome un groupement qui tend à s'oxyder. Ces conclusions se tirent immédiatement des définitions que j'ai données. Nous pourrions donc nous convaincre de l'opportunité de ces définitions en reconnaissant dans les corps colorés à l'intérieur d'une même molécule un groupe oxydé tendant à se réduire, ce sera le chromophore et un groupe réduit tendant à s'oxyder, ce sera l'auxochrome.

Nous examinerons pour cela quatre classes bien différentes de corps colorés, dans chacune de ces classes nous choisirons un exemple comme type, à savoir l'iodure mercurique rouge, les sels ferroso-ferriques verts, la *p*-nitraniline jaune et la quinhydrone verte.

La couleur rouge de l'iodure mercurique s'explique comme celle d'un grand nombre de composés parmi lesquels je citerai le chlorure cuivrique anhydre, le sulfate cuivrique hydraté, le chromure de cobalt anhydre ou hydraté, l'iodoforme et certains sels organiques dont pour une même base la teinte varie suivant l'anion considérée, comme cela est le cas pour les chlorure, bromure, iodure, sulfocyanure, thiosulfate, etc. de N.N'-dibenzyl- γ . γ' -dipyridylum.

L'ion mercurique a une couche électronique superficielle de 18 électrons qui possède un certain pouvoir déformateur sur les anions ce qui se traduit par plusieurs phénomènes qui apparaissent simultanément. Ainsi lorsqu'on a affaire à un cation normal stable comme le cation potassium les halogénures sont d'autant plus solubles que le rayon de l'ion halogène est plus grand puisque l'attraction entre les deux ions monovalents est plus faible leur

distance étant plus considérable. Tout au contraire dans le cas de sels de cations déformateurs on constate que l'iodure est moins soluble que le bromure et surtout que le chlorure. C'est ce dont on peut se convaincre par l'examen de la série mercurique. On explique ce fait par l'attraction des électrons superficiels de l'anion iode par le cation mercurique, en somme par une tendance à l'oxydation de l'anion iode en atome d'iode concomitante d'une réduction du cation mercurique. Simultanément apparaît un autre phénomène, la tendance à la formation de cations complexes : c'est ainsi que l'iodure mercurique se dissout dans l'iodure de potassium pour donner le tétraiodomercurate de potassium. L'affinité du cation mercurique pour les électrons se révèle encore ici par une attraction des anions iode. Enfin le troisième phénomène qui apparaît est la coloration. Le chlorure mercurique est incolore, le bromure est déjà jaune sous forte épaisseur et l'iodure est rouge.

On peut se convaincre encore mieux de la tendance à la réduction du cation déformateur et à l'oxydation de l'anion déformable en examinant une autre série d'halogénures choisis de telle sorte que le cation exerce une action déjà très fortement déformatrice sur l'anion chlore et surtout sur l'anion brome. Choisissons la série des halogénures cuivriques. Si le fluorure anhydre est blanc, le chlorure est jaune plus ou moins brun et le bromure est noir. Or si nous passons à l'iodure la déformation sera telle qu'ici la tendance à la réduction du cation cuivrique et à l'oxydation de l'anion iode est passée à la réalisation. L'iodure cuivrique n'est pas susceptible d'exister dans les conditions ordinaires. Il se décompose immédiatement en iodure cuivreux et iode. On ne peut donc pas douter que dans le cas d'un autre sel comme le bromure cuivrique ou l'iodure mercurique il y ait déjà une tendance à la réduction du chromophore cation cuivrique ou mercurique et à une oxydation de l'auxochrome : anion brome ou iode.

Dans les corps colorés du type précédent nous avons reconnu la présence dans une même molécule d'un cation tendant à se réduire ou chromophore et d'un anion tendant à s'oxyder ou auxochrome. Mais il semble que dans un grand nombre d'autres cas cette tendance à l'oxydo-réduction réciproque ne se présente plus entre deux ions de signes contraires mais bien entre deux cations à des degrés d'oxydation différents comme cela est le cas pour les composés ferroso-ferriques. Ces composés contiennent un ion ferrique, chromophore tendant à se réduire et un ion ferreux auxochrome tendant à s'oxyder. Ainsi l'hydrate ferreux est blanc et l'hydrate ferrique est brun mais leur combinaison est d'un vert noir intense. Les sels ferreux sont pratiquement verts alors que très purs ils sont incolores. Cette coloration est due à une petite quantité d'ions ferriques, comme impureté la coloration est surtout intense dans l'hydrate ferreux préparé sans précaution pour éviter l'oxydation et dans les vivianites ou phosphates triferreux hydratés. La combinaison $\text{FeBr}_2, 2\text{FeBr}_3$, KBr ou $\text{Fe}_3\text{Br}_9\text{K}$ cristallise en vert foncé avec trois molécules d'eau. Il existe dans la chimie du fer un autre exemple superbe de coloration due à ce mécanisme. Le ferrocyanure ferrique ou bleu de Prusse et le ferricyanure ferreux

ou bleu de Turnbull sont intensément colorés et contiennent une partie de leur fer à l'état ferreux et l'autre à l'état ferrique, alors que le ferrocyanure ferreux et le ferricyanure ferrique ne possèdent plus cette coloration intense. Werner a signalé également une série de complexes intensément colorés contenant à la fois du platine divalent et du platine tétravalent. La combinaison 3NaCl , CuCl , CuCl_2 est presque noire. Le sel triple AuCl_3 , AuCl , 3CsCl est noir. Le trichlorure d'antimoine est blanc, le pentachlorure pur est jaune citron mais leur mélange donne une coloration noire. D'ailleurs ce mélange fournit des sels complexes avec des chlorures métalliques. Les plus simples de ces sels violet noir sont de la forme Cl_4Sb , 2ClM . Il faut sans doute admettre le même mécanisme pour expliquer la coloration bleue du sesquioxyde de soufre, de l'outremer, des oxydes bleus du molybdène Mo_3O_8 et de tungstène W_3O_8 , la coloration noire de l'oxyde d'uranium U_3O_8 et peut-être du minium Pb_3O_4 . Un bel exemple est encore celui de toute la série des bronzes de tungstène qui sont les sels de toute une série d'acides à la composition desquels participent WO_2 , WO_3 et dont la couleur peut aller du jaune au rouge, au pourpre et au bleu noir.

Comme type de corps colorés organiques nous avons pris la paranitraniline qui est intensément colorée en jaune. Elle provient de la réduction partielle du paradinitrobenzène qui se présente en aiguilles blanches et par réduction plus avancée elle se transforme en paraphénylène-diamine également incolore. On voit donc que le paranitrobenzène qui possède deux groupes nitrés tendant à se réduire, deux chromophores, et la para-phénylène-diamine qui possède deux groupes aminés tendant à s'oxyder, deux auxochromes, sont incolores alors que le paranitraniline qui contient un groupe nitré chromophore, tendant à se réduire, et un groupe aminé, auxochrome, tendant à s'oxyder, est intensément coloré. En l'absence de ces considérations les organiciens avaient depuis plus d'un demi siècle senti la nécessité de la distinction de ces deux groupes qu'ils désignaient respectivement sous les noms de chromophore et d'auxochrome et aujourd'hui nous pouvons nous rendre compte que l'on peut faire correspondre à chaque chromophore un auxochrome qui en provient par réduction. Les chromophores les plus connus sont les chromophores CO , CS , NO , NO_2 , NN . Or, par réduction ils fournissent les groupes OH , SH , NH_2 qui sont les auxochromes les plus caractéristiques. D'une manière générale nous pouvons dire que pour qu'un corps soit intensément coloré il faut qu'il contienne à la fois des chromophores et des auxochromes. Ainsi que nous fixions sur le naphthalène soit une grande quantité de groupes aminés ou hydroxylés soit quatre groupes nitrés, nous ne faisons pas encore apparaître la coloration alors que le dinitro-2.4- α -naphtol est déjà si intensément coloré en jaune qu'il est utilisé comme matière colorante.

Sous le nom de règle de Scholl on connaît d'ailleurs bien le fait général consistant en l'apparition d'une coloration profonde quand on réduit un corps coloré ne renfermant que des chromophores. Dans cette opération en effet, la réduction fait apparaître des

auxochromes. C'est ainsi que le flavanthrène et l'anthraquinone-azine qui sont jaunes forment des produits de réduction : la cuve de flavanthrène et l'indanthrène qui sont bleus.

Il semble donc bien opportun encore pour ce type de dérivés colorés de distinguer des groupes chromophores et des groupes auxochromes.

Il importe pourtant de faire remarquer que des chromophores seuls peuvent conférer la coloration à des molécules organiques. C'est ainsi que la pentane-trione est jaune orangé tout en ne renfermant que des chromophores carbonyle. Mais ceci s'explique aisément. Dans le cas de l'iodure mercurique et du bleu de Prusse les chromophores : ions mercurique ou ferrique, étaient monoatomiques et électriquement chargés. En chimie organique, au contraire, on a généralement affaire à des molécules neutres. Dans de telles molécules un groupe positif oxydé ne peut donc apparaître qu'en même temps qu'un groupe négatif réduit c'est-à-dire que le chromophore porte toujours avec lui un auxochrome. A strictement parler dans le chromophore carbonyle c'est l'atome de carbone qui est le centre positif oxydé et l'atome d'oxygène qui est le centre négatif réduit. L'oxygène du carbonyle a déjà des propriétés auxochromiques, mais il n'en est pas moins vrai que la coloration des molécules contenant des groupes carbonyles, si elle n'est pas augmentée par l'introduction de chromophores, l'est très fortement par l'introduction d'auxochromes. Introduisons des groupes nitrés dans l'anthraquinone les nitro-anthraquinones resteront jaunes comme l'anthraquinone elle-même. Mais introduisons des auxochromes comme des groupes hydroxyle, aminés, méthylaminés ou arylaminés nous ferons progressivement passer la couleur à l'orangé, au rouge, au violet, au bleu et même au vert,

Comme quatrième type de corps colorés je voudrais rapidement mentionner la quinhydrone qui est une combinaison moléculaire d'hydroquinone incolore avec son produit d'oxydation la quinone jaune. Cette combinaison moléculaire se présente en cristaux verts à éclat métallique. La quinhydrone peut encore comme les corps colorés des types précédents être considérée comme contenant une partie réduite l'hydroquinone et une partie oxydée la quinone.

Non seulement il existe un grand nombre de quinhydrones et de combinaisons mériquinoldes mais la quinhydrone est encore le type de combinaisons dites combinaisons moléculaires, combinaisons généralement beaucoup plus fortement colorées que leurs constituants. Or il est très remarquable de constater que dans ces combinaisons moléculaires on peut diviser les constituants en deux classes, une molécule de la première classe pouvant donner une combinaison avec une molécule de la seconde. Dans la première classe nous rangerons, par exemple, les dérivés nitrés et les quinones qui contiennent les chromophores nitrés et carbonyles et dans la seconde nous rangerons les phénols et les amines qui contiennent les auxochromes hydroxylés et aminés. Par exemple le trinitro-2.4.6-stilbène donne une combinaison rouge avec l'aniline, le trinitrobenzène symétrique, forme un composé rouge avec la phénylhydrazine. La picramide forme des aiguilles pourpres

avec les naphthols. La fluorénone qui contient le chromophore-carbonyl donne un produit rouge avec l' α -naphthol qui contient l'auxochrome hydroxyle. N'est-on pas immédiatement porté à comparer la solution brune que donne la triméthylamine dans le tétranitrométhane à la solution noire fournie par le pentachlorure d'antimoine dans le trichlorure. Encore et toujours nous retrouvons dans la molécule colorée une partie tendant à s'oxyder et une partie tendant à se réduire.

Cependant les phénomènes de coloration sont si complexes que ce qui précède ne peut naturellement pas servir à prévoir d'une manière précise la coloration d'un corps. Mais j'ai seulement voulu montrer l'intérêt qu'il y avait à considérer deux espèces dans les groupes intervenant dans le phénomène de la coloration, des groupements tendant à s'oxyder que je nomme chromophores et des groupements tendant à se réduire que je nomme auxochromes.

N° 110. — Réaction d'échange de la cellulose et de l'eau lourde. Hydratation de la cellulose;
par G. CHAMPETIER et R. VIALARD.

(11.3.1938.)

Discussion des hypothèses qui ont été envisagées pour expliquer la fixation de l'eau par la cellulose. Etude de la réaction d'échange de l'eau lourde et de diverses celluloses. Dans tous les cas, la réaction d'échange porte sur trois hydroxyles par groupe glucose, comme la formule le laisse prévoir. Cela justifie que l'eau a pénétré dans le réseau de la cellulose, car au cas d'une simple adsorption superficielle sur des micelles on n'eût observé la réaction d'échange que pour les hydroxyles au contact de l'eau, et, au total, le nombre d'atomes d'hydrogène échangés eût été inférieur à trois par groupe glucose. Ces résultats confirment les formules des hydrates de cellulose : $2C_6H_{10}O_5 \cdot H_2O$ et $C_6H_{10}O_5 \cdot H_2O$ qui avaient été données antérieurement, respectivement pour la cellulose ordinaire et pour la cellulose mercerisée.

Hydratation de la cellulose.

L'action de l'eau sur la cellulose est encore très discutée (1). Pour un grand nombre d'auteurs, il s'agirait d'une adsorption d'eau dans les failles et lacunes capillaires que présentent les fibres végétales. Pour d'autres, l'eau formerait une couche plus ou moins profonde à la surface des micelles cellulosiques. Toutefois l'un de nous a envisagé antérieurement (2) que l'eau imbibait toute

(1) Voir *Traité de Chimie Organique* de V. GRIGNARD, G. DUPONT et LOCQUIN; Article *Cellulose*, par J. DUCLAUX et G. CHAMPETIER, 1933, t. 8. 750-753, Paris.

(2) G. CHAMPETIER, *Ann. Chim.*, 1933, 20, 5.

la masse cellulosique, régions cristallines comprises, comme le font de nombreuses solutions salines qui s'introduisent dans le réseau de la cellulose, et, quelquefois, le déforment.

Pour l'amidon, substance de constitution assez voisine de celle de la cellulose, il est maintenant bien établi que l'eau pénètre à l'intérieur des micelles. Elle joue même un rôle très important dans la structure de l'amidon puisque celui-ci parfaitement desséché cesse de se comporter comme un corps cristallisé, et donne un diagramme de diffraction de rayons X de substance amorphe; les interférences cristallines réapparaissant lors de la réimbibition par l'eau.

L'imperméabilité à l'eau, même partielle, des micelles cellulosiques peut donc paraître surprenante; d'autant plus que la cellulose, substance riche en fonctions hydroxylées, devrait avoir, comme l'amidon, une grande tendance à fixer l'eau, et même à s'y disperser. A ce point de vue, l'insolubilité de la cellulose apparaît comme une anomalie que le degré de polymérisation élevé ne suffit pas à expliquer complètement.

L'adsorption de l'eau à la surface des micelles postule en outre l'existence de celles-ci, qui n'est en fait pas démontrée. Il est seulement possible de dire que les fibres cellulosiques sont constituées de régions amorphes et cristallines se différenciant par l'ordonnance plus ou moins régulière des chaînes cellulosiques; une même chaîne cellulosique pouvant ressortir à plusieurs régions amorphes et cristallines successives. La masse cellulosique se présente ainsi comme un milieu continu, mais plus ou moins régulier, comportant des fissures et des lacunes; alors que l'hypothèse micellaire conduirait à assimiler la cellulose à une poudre microcristalline dont les éléments distincts seraient assemblés par un ciment de cellulose amorphe. Il apparaît, en effet, comme de plus en plus certain que les chaînes cellulosiques sont beaucoup plus longues que les régions cristallines. Il est même vraisemblable que les chaînes traversent les fibrilles dans toute leur longueur (3).

La notion des micelles perdant ainsi son sens, il devient difficile de se représenter ce que peut être une couche monomoléculaire d'eau à leur surface. Tout au plus pourrait-on parler d'une pénétration plus ou moins profonde de l'eau dans les régions cristallines.

Un argument, qui peut paraître à première vue de grande valeur, semble toutefois venir à l'appui de la thèse de la non-pénétration de l'eau dans le réseau de la cellulose. Contrairement à ce que l'on observe pour l'amidon, les diagrammes de diffraction de rayons X de la cellulose sèche et de la cellulose imbibée d'eau sont apparemment identiques. Les taches de diffraction occupent les mêmes positions, et si elles présentent dans les deux cas des différences d'intensité il n'est guère possible de le mettre en évidence.

(3) A. FRET-WYSSLING, *Protoplasma* (Berl.), 1936, 25, 261; E. SAUTER, *Z. Phys. Chem. (B.)*, 1931, 35, 129. Voir aussi O. KEATKY et H. MAHK, *Z. Phys. Chem. (B.)*, 1937, 36, 129 et G. CHAMPETIER, *loc. cit.*

Une critique plus approfondie de cet argument négatif montre cependant qu'il n'a pas la valeur qu'on a voulu y attacher.

S'il est incontestable qu'une modification du diagramme de diffraction de rayons X traduit une transformation du réseau, résultant, dans les cas qui nous intéressent, d'une pénétration des réactifs dans la maille cristalline, l'inverse n'est pas toujours vrai. On connaît maintenant des cas de réactions s'effectuant sur des corps solides sans modification apparente du diagramme de diffraction de rayons X. Si les dimensions des molécules intruses sont suffisamment petites par rapport aux espaces lacunaires du réseau, le réactif peut très bien s'introduire dans la maille sans la déformer. C'est, en particulier, le cas des zéolithes auxquelles l'un de nous avait déjà comparé la cellulose antérieurement (4).

Les chaînes cellulosiques forment dans les régions cristallines un réseau suffisamment large pour que l'eau puisse se glisser entre les chaînes, et même s'y fixer, sans que la maille se trouve altérée, et, par suite, la position des interférences modifiée.

Ce phénomène se produit bien souvent dans le cas des dérivés cellulosiques. Il a été observé par M. Mathieu au cours de la préparation des nitrocelluloses et de leur gélatinisation (5). Les chaînes cellulosiques s'écartent jusqu'à ce qu'il y ait une certaine quantité de réactif fixé, puis la réaction continue sans que l'on observe de nouvelle modification dans la disposition relative des chaînes cellulosiques : leur espacement est devenu suffisant pour que le réactif puisse pénétrer dans le réseau, et s'y fixer, sans le déformer.

Quant aux légères variations d'intensité des taches de diffraction, qui peuvent résulter de ces réactions, seule une étude microphotométrique précise très délicate permettrait sans doute de les déceler. Elle mériterait d'ailleurs d'être entreprise.

Ayant admis dans des publications antérieures (6) que l'eau pénètre dans toute la masse cellulosique, l'un de nous a utilisé une méthode inspirée de la méthode des restes de Schreinemakers pour rechercher si la cellulose fixe de l'eau, et en quelle quantité. Cette méthode consiste à étudier le système ternaire formé par la cellulose, l'eau et un troisième corps ne se combinant pas à la cellulose (hyposulfite de sodium, chlorure de sodium, pyridine) et pour cela à analyser des prélèvements progressivement essorés de cellulose imprégnée d'eaux-mères à diverses concentrations en sel; on obtient ainsi, comme dans la méthode des restes, une série de droites qui se coupent en un point commun dont les coordonnées fixent la quantité d'eau contenue dans la cellulose.

On trouve par ce procédé que la quantité d'eau limite contenue dans la cellulose est indépendante de la nature du sel utilisé, de sa concentration et de l'origine de la cellulose. De plus, la cellulose et l'eau sont dans le rapport stœchiométrique 2/1. Autrement

(4) G. CHAMPETIER, *loc. cit.*

(5) M. MATHIEU. Réactions topochimiques, nitration de la cellulose gélatinisation des nitrocelluloses. Hermann et Cie, Paris, 1936. Thèse Paris, 1936.

(6) G. CHAMPETIER, *loc. cit.*

dit, on observe tous les caractères de la formation d'un composé défini, hydrate de cellulose de formule $2C_6H_{10}O_5 \cdot H_2O$.

Avec la cellulose mercerisée, variété dimorphique de cellulose, la quantité d'eau fixée correspond à un hydrate de formule $C_6H_{10}O_5 \cdot H_2O$.

Deux critiques peuvent cependant être faites à ces conclusions.

L'une consiste à contester la validité de l'extrapolation des droites de la « méthode des restes » dans le cas des dérivés cellulosiques. La constance remarquable des coordonnées du point de concours des droites est déjà une excellente réponse à cette objection. Un travail récent de J. Tankard montre en outre que les points figuratifs des essorages progressifs se placent toujours sur une droite même pour des essorages très poussés (7).

L'autre objection résulte d'une coïncidence assez particulière. Il est possible, à partir des données röntgénographiques, de calculer, d'une manière d'ailleurs très approximative, la surface externe moyenne de ce que l'on peut considérer comme les cristallites de cellulose. On constate alors que la formule $2C_6H_{10}O_5 \cdot H_2O$ pourrait très bien correspondre à une couche d'eau sensiblement monomoléculaire à la surface de ces cristallites.

Il était donc indispensable de justifier que l'eau pénètre bien dans tout le réseau de la cellulose pour que les formules d'hydrates proposées précédemment aient un sens certain.

L'étude de l'action de l'eau lourde sur la cellulose nous a permis de montrer qu'il en est bien ainsi.

Réaction d'échange de la cellulose et de l'eau lourde.

On sait que le deutérium s'est révélé un excellent réactif des atomes d'hydrogène mobiles existant dans un composé chimique. Lorsqu'un tel corps est placé au contact de l'eau lourde, il échange ses atomes d'hydrogène ordinaire mobiles pour des atomes de deutérium pris à l'eau lourde, soit à la faveur d'une légère ionisation, soit par suite de la formation de composés d'addition. C'est le cas de l'hydrogène des fonctions acide, alcool, énol, amine, etc.

De très nombreuses réactions d'échange par voie aqueuse ont été signalées; en particulier, Bonhoeffer (8) indique que la cellulose échange lentement à 100° trois atomes d'hydrogène par groupe glucose.

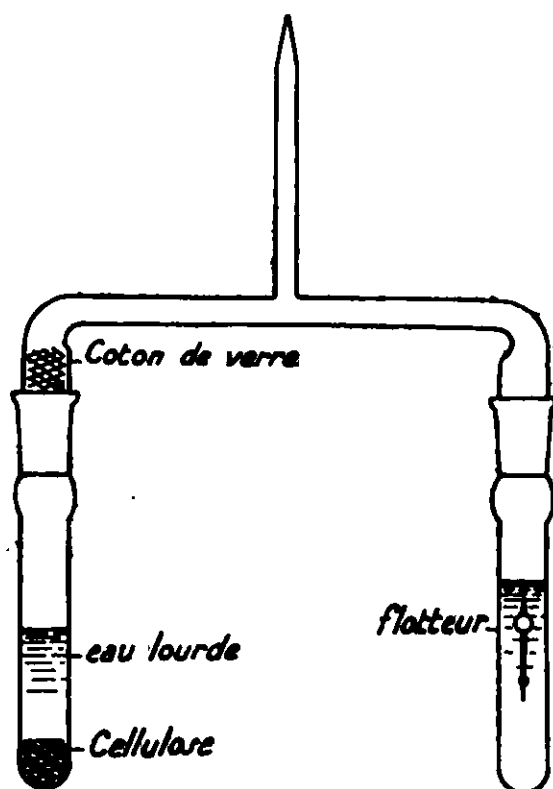
Il nous a paru intéressant de reprendre cette expérience et de préciser les conclusions de Bonhoeffer. A cet effet nous avons placé diverses celluloses dans de l'eau lourde titrant 99,55 0/0 D_2O , et nous avons suivi la réaction d'échange à plusieurs températures en déterminant la diminution de densité de l'eau lourde résultant de l'accroissement de sa teneur en eau légère.

Le mode opératoire a été le suivant :

(7) J. TANKARD, *J. Textile. Inst.*, 1937, 28, T. 263.

(8) K. F. BONHOEFFER, *Z. Elektrochem.*, 1934, 40, 469. Voir aussi T. KING et C. OUELLET, *Can. J. Research*, 1936, 14B, 444.

L'appareil est constitué par un tube en U renversé muni de deux rodages et d'un ajutage pour faire le vide. La cellulose purifiée est d'abord séchée à l'étuve à 105° pendant 24 heures, puis la dessiccation est continuée sous vide, dans l'appareil même, en chauffant pendant 48 heures à 120° la cellulose placée dans une branche du tube en U, l'autre branche renfermant un petit tube contenant de l'anhydride phosphorique.



Au bout de ce temps le tube contenant l'anhydride phosphorique est retiré, puis la cellulose est recouverte d'eau lourde soigneusement redistillée et de densité connue. Le tube en U est alors placé dans une jaquette thermostatique fixant la température à laquelle l'échange doit être étudié.

Après un certain temps de contact, l'eau lourde est évaporée à la température de la réaction d'échange, et recueillie dans la seconde branche du tube en U refroidie dans l'air liquide. La densité de l'eau lourde recueillie est alors déterminée, puis l'eau lourde est remise en contact avec la cellulose, et ainsi de suite. Pendant la durée des mesures de densité, la cellulose est refroidie dans l'air liquide afin d'arrêter la réaction d'échange.

Les mesures de densité ont été effectuées en utilisant la méthode classique du flotteur qui consiste, en principe, à déterminer la température à laquelle un flotteur reste en équilibre dans l'eau lourde. On en déduit la densité de l'eau lourde et, par suite, sa teneur en eau légère.

La branche du tube en U contenant l'eau dont on veut déterminer la densité, et dans laquelle a été immergé le flotteur, est placée dans un thermostat, réglable au 1/100 de degré, dont on peut faire

varier lentement la température. Il suffit alors de déterminer la température d'équilibre du flotteur dans l'eau lourde.

Si, à t° , D_t est la masse spécifique de D_2O , d_t celle de H_2O et f_t celle du flotteur, le pourcentage en poids de H_2O dans D_2O est donné par la relation :

$$x = 100 \frac{D_t - f_t}{D_t - d_t} \cdot \frac{d_t}{f_t}$$

en négligeant la faible contraction qui accompagne le mélange de H_2O et de D_2O .

D_t et d_t ont été calculés en fonction de la température en prenant :

$$D_t^\circ = 1,10740 \quad (9) \quad \text{et} \quad d_t^\circ = 0,99706$$

et en utilisant les variations relatives de volumes de D_2O en fonction de la température publiées par Lewis et Macdonald (10).

La masse spécifique du flotteur a été déterminée à l'aide d'un mélange d'eau légère et d'eau lourde dont la densité avait été mesurée au pycnomètre, à la température d'équilibre du flotteur. Les valeurs de f_t ont été ensuite calculées en adoptant 10^{-5} pour coefficient de dilatation cubique du Pyrex.

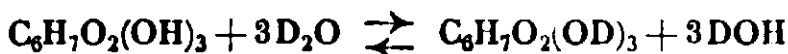
Dans ces conditions expérimentales, une variation de 1/100 de degré correspond à une variation de la teneur en eau légère de $2,5 \cdot 10^{-5}$. En fait, nous avons tracé une fois pour toutes une courbe donnant directement les teneurs en eau légère en fonction de la température d'équilibre du flotteur. La précision se trouve alors limitée par celle du graphique. Elle correspond à une mesure de densité donnant la 5^e décimale avec une quantité d'eau de 5 cm³. Pour la réaction d'échange nous avons utilisé dans chaque expérience une masse de cellulose de l'ordre de 0,25 g. immergée dans 10 cm³ d'eau lourde. Il est ainsi possible de déterminer le nombre d'hydroxyles échangés avec une précision de l'ordre de 1 à 2 0/0.

Les réactions d'échange ont été effectuées à diverses températures comprises entre 10 et 100°.

Les celluloses utilisées ont été la cellulose de papier-filtre sans cendre, la cellulose de coton-linters et la cellulose de coton-linters mercerisée préalablement par une solution de soude à 15 0/0, puis lavée soigneusement pour éliminer tout l'alcali.

Les résultats obtenus sont reportés sur les courbes ci-après.

Dans tous les cas, la réaction d'échange porte sur trois atomes d'hydrogène par groupe glucose. C'est bien ce que l'on pouvait prévoir de l'existence de trois fonctions hydroxylées par groupe glucose. La réaction peut donc s'écrire :



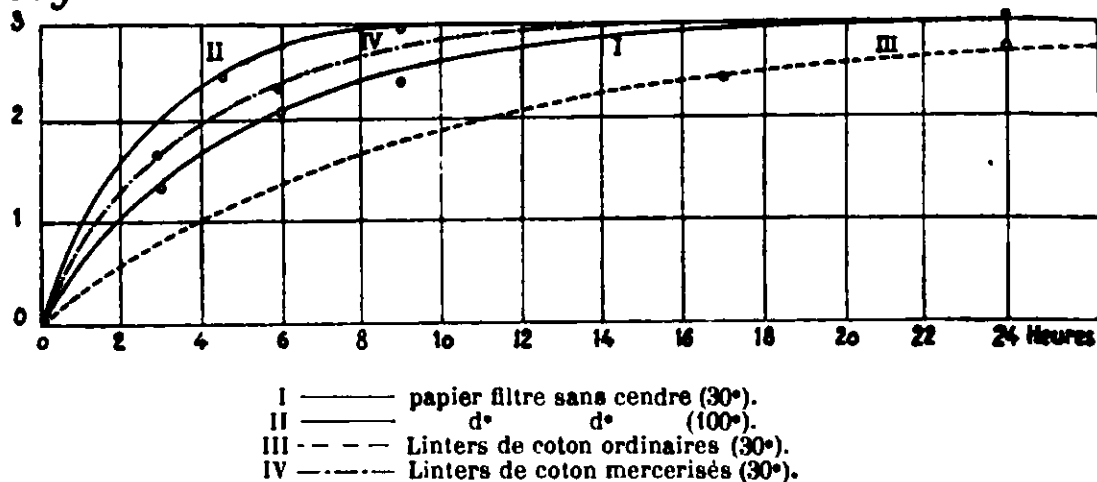
(9) L. TRONSTAD, J. NORDHAUSEN et J. BRUN, *Nature*, 1935, 136, 515.

(10) G. N. LEWIS et R. T. MACDONALD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, 55, 3057.

En présence d'un excès d'eau lourde, comme c'est le cas dans les expériences précédentes, la réaction d'échange est complète à la température de 30°, en 24 heures avec la cellulose de papier, en 36 heures avec la cellulose de linters de coton et en 18 heures avec la cellulose de coton-linters mercerisée.

A la température de 100°, l'échange est plus rapide; avec la cellulose de papier, il est complet au bout de 13 heures.

Atomes H
échangés



Conclusions. — De ces résultats on peut conclure que l'eau lourde, et par suite l'eau ordinaire dont les propriétés sont extrêmement voisines, pénètre dans toute la masse cellulosique, *régions cristallines comprises*; car si l'eau ne formait qu'une couche à la surface de ces régions, l'échange ne pourrait porter que sur les hydroxyles superficiels, et l'on observerait un nombre d'atomes d'hydrogène échangés inférieur à trois par groupe glucose.

Il est ainsi possible de confirmer les conclusions fournies antérieurement par l'étude des systèmes cellulose-sel-eau et, en particulier, les formules des hydrates de cellulose.

(Institut de Chimie. Paris. Laboratoire de Chimie Minérale.)

N° 111. — Formation du diacétone-*d*-glucose-diéthylmercaptal. Cinétique de la réaction (1); par M. René SUTRA.

(20.3.1938.)

Le diacétone-*d*-glucose-diéthylmercaptal se forme par action de l'acétone sur le *d*-glucose-diéthylmercaptal en présence de catalyseur (acide sulfurique ou sulfate de cuivre anhydre). Le produit formé joue au début de la réaction un rôle anticatalytique; celle-ci est ensuite du premier ordre.

Les diacétone-*d*-glucose-dibenzylmercaptal, diacétone-*d*-mannose-diéthylmercaptal, diacétone-*d*-mannose-dibenzylmercaptal, diacé-

tone-*d*-galactose-dibenzylmercaptop ont été isolés, ces dernières années, par Pacsu (2), Pacsu et Kary (3) et Paesu et Löb (4). Ces composés se présentent sous forme sirupeuse; ils ont été préparés par action de l'acétone sur le mercaptan correspondant à froid et en présence de catalyseur (acides chlorhydrique ou sulfurique, sulfate de cuivre anhydre).

Dans le but de comparer certaines propriétés des sucres suivant leur constitution, j'ai, en particulier, préparé le diacétone-*d*-glucose-diéthylmercaptop par action de l'acétone sur le *d*-glucose-diéthylmercaptop. Celui-ci a été obtenu suivant la méthode de Fischer (5) par condensation de l'éthylmercaptop sur une solution chlorhydrique de glucose.

Le *d*-glucose-diéthylmercaptop est peu soluble dans l'acétone (environ 0,3 g. pour 100 cm³ de solvant); son pouvoir rotatoire spécifique dans l'acétone est $(\alpha)_{578} = +5^\circ$ ($\alpha = +0^\circ,5$, $\nu = 50$ cm³, $p = 0,1265$ g. et $l = 4$ dm.): ce pouvoir rotatoire ne varie pas en fonction du temps.

J'ai remarqué qu'une très faible proportion d'acide sulfurique solubilise des quantités importantes de *d*-glucose-diéthylmercaptop dans l'acétone: la même observation peut être faite en employant comme catalyseur le sulfate de cuivre anhydre.

On constate que le pouvoir rotatoire de ces solutions acétoniques évolue en fonction du temps, puis se stabilise; par exemple 0,2760 g. de *d*-glucose-diéthylmercaptop dissous dans 50 cm³ d'acétone anhydre et en présence d'une goutte d'acide sulfurique, donne une déviation $\alpha_{578} = -1^\circ,36$ au tube de 40, ce qui correspond à un pouvoir rotatoire spécifique $(\alpha)_{578} = -61^\circ,5$. Cette déviation représente une variation de plus de 60° sur le pouvoir rotatoire spécifique du *d*-glucose-diéthylmercaptop, ce qui indique une condensation de ce produit avec l'acétone en présence de catalyseur.

En effet, si l'on neutralise la solution acétonique par le carbonate de baryum et que l'on élimine, après filtration, l'excès d'acétone, il reste un sirop non distillable sous pression réduite. Le meilleur procédé pour l'obtenir aussi pur que possible, est d'agiter pendant plusieurs heures un mélange contenant 100 cm³ d'acétone anhydre, une goutte d'acide sulfurique (0,04 g.), 10 g. de sulfate de cuivre anhydre et 5 g. de *d*-glucose-diéthylmercaptop. Le sirop est ensuite extrait comme il a été indiqué précédemment.

Analyse.

$C_{16}H_{20}O_5S_2$	(diacétone- <i>d</i> -glucose-diéthylmercaptop).
$C_{13}H_{16}O_5S_2$	(monoacétone- <i>d</i> -glucose-diéthylmercaptop).
$C_{13}H_{16}O_5S_2$	Calc. C 47,9 H 8,0 S 19,6
$C_{16}H_{20}O_5S_2$	52,5 8,2 17,5
	Tr. C 51,6; 52,4 H 8,6; 8,5 S 17,6

A remarquer que la méthode de Carius doit être suivie, après l'élimination de l'acide azotique, d'une fusion alcaline; sinon, le soufre reste dissimulé.

Pouvoir rotatoire spécifique. $\alpha = -3^\circ,14$, $l = 2$ dm., $\nu = 20$ cm³, $p = 0,6610$ g. $(\alpha)_{578} = -47^\circ,5$ (acétone).

J'ai indiqué précédemment que le pouvoir rotatoire spécifique d'une solution acétonique de *d*-glucose-diéthylmercaptop en pré-

sence d'une trace d'acide sulfurique est $(\alpha)_{578} = -61^{\circ},5$; en tenant compte que le produit en solution n'est pas le *d*-glucose-diéthylmercaptal, mais son dérivé diacétoné on trouve $(\alpha)_{578} = -48^{\circ},1$. Pour le dérivé monoacétoné on trouverait $-54^{\circ},0$.

On peut donc conclure que la réaction est complète et que le produit formé est constitué par le diacétone-*d*-glucose-diéthylmercaptal. Ce composé est peu stable; abandonné à l'air, le sirop se prend peu à peu en gelée dans laquelle on retrouve le *d*-glucose-diéthylmercaptal initial.

Comme la formation du diacétone-*d*-glucose-diéthylmercaptal (glucose en chaîne droite) est très aisée par rapport à celle du diacétone-*d*-glucose (glucose avec pont oxydique), il m'a semblé intéressant d'en étudier la cinétique.

La réaction a été suivie par la variation du pouvoir rotatoire en fonction du temps d'une solution concentrée de *d*-glucose-diéthylmercaptal en présence d'acide sulfurique ou de sulfate de cuivre anhydre comme catalyseur.

Comme on se trouve en présence de deux substances dont l'une (l'acétone) est en grand excès par rapport à l'autre (*d*-glucose-diéthylmercaptal) la réaction doit être théoriquement du premier ordre.

L'expérience montre qu'il n'en est pas ainsi; pour expliquer cette anomalie, j'ai supposé que la substance formée jouait un rôle anticatalytique.

La vitesse de réaction peut alors s'exprimer par l'équation :

$$\frac{dx}{dt} = K' \frac{a-x}{k+x}$$

En posant $y = \frac{x}{a}$ (valeur donnée par les lectures polarimétriques et indépendante de la quantité de substance a) et $k = \alpha a$ (k est introduit dans l'équation de manière que la vitesse $\frac{dx}{dt}$ ne soit pas infini au début de la réaction) l'équation précédente devient :

$$\frac{dy}{dt} = K_1 \frac{1-y}{\alpha + y}.$$

Par intégration a : $-y - (1 + \alpha) \log_e(1 - y) = K_1 t$.

Pour une réaction du premier ordre l'équation serait :

$$-\log_e(1 - y) = Kt.$$

Les tableaux suivants donnent les différentes valeurs de K et de K_1 en fonction du temps pour différentes solutions acétoniques de *d*-glucose-diéthylmercaptal.

J'ai utilisé pour les lectures polarimétriques des tubes de verre de 0,40 m. et de 1 m. à faces soudées; le sulfate de cuivre anhydre employé comme catalyseur était réparti le long du tube de verre d'une manière aussi uniforme que possible. Pour tous les calculs

qui suivent, j'ai adopté pour α la valeur 0,0001 c'est-à-dire annuler pratiquement la constante k .

Temps (en min.)	Lecture polarimétrique (en deg.)	y	$1 - y$	$-\log_e (1 - y)$	K	K_1
0	+ 0,08					
5	— 0,18	0,2824	0,7176	0,3318	0,066	0,0099
7	— 0,21	0,3178	0,6822	0,3821	0,055	0,0092
10	— 0,24	0,3529	0,6471	0,4353	0,044	0,0082
14	— 0,32	0,4471	0,5529	0,5928	0,042	0,010
20	— 0,39	0,5294	0,4706	0,7538	0,038	0,011
29	— 0,48	0,6353	0,3647	1,0087	0,035	0,013
45	— 0,58	0,7529	0,2471	1,3980	0,031	0,014
55	— 0,64	0,8235	0,1765	1,7344	0,032	0,017
∞	— 0,79					

Tube polarimétrique de 0 m. 40. 0,1 g. SO_4H_2 pour 100 cm^3 d'acétone.

Temps (en min.)	Lecture polarimétrique (en deg.)	y	$1 - y$	$-\log_e (1 - y)$	K	K_1
0	+ 0,11					
6	— 0,57	0,4250	0,5750	0,5534	0,092	0,021
8	— 0,63	0,4750	0,5250	0,6444	0,081	0,021
10	— 0,74	0,5313	0,4687	0,7577	0,076	0,023
12	— 0,81	0,5750	0,4250	0,8557	0,071	0,023
14	— 0,89	0,6250	0,3750	0,9808	0,073	0,025
18	— 1,01	0,7000	0,3000	1,2040	0,067	0,028
20	— 1,06	0,7313	0,2687	1,3140	0,066	0,029
25	— 1,19	0,8125	0,1875	1,6740	0,067	0,034
29	— 1,25	0,8500	0,1500	1,8971	0,066	0,036
37	— 1,34	0,9063	0,0937	2,3671	0,064	0,040
44	— 1,40	0,9438	0,0562	2,8780	0,065	0,044
59	— 1,46	0,9813	0,0187	3,9766	0,067	0,051
∞	— 1,49					

Tube polarimétrique de 1 m.. 0,08 g. SO_4H_2 pour 150 cm^3 d'acétone.

Temps	Lecture polarimétrique (en deg.)	y	$1 - y$	$-\log_e (1 - y)$	K	K_1
0	+ 0,05					
21'	— 0,05	0,1429	0,8571	0,1542	0,44	0,032
42'	— 0,09	0,2000	0,8000	0,2231	0,33	0,032
53'	— 0,10	0,3143	0,7857	0,2412	0,27	0,030
1 h. 23'	— 0,13	0,2571	0,7429	0,2972	0,21	0,029
1 h. 45'	— 0,15	0,2857	0,7143	0,3365	0,19	0,029
3 h. 10'	— 0,21	0,3714	0,6286	0,4643	0,13	0,028
18 h.	— 0,55	0,8571	0,1429	1,9459	0,11	0,060
20 h.	— 0,56	0,8714	0,1286	2,0513	0,10	0,059
23 h.	— 0,58	0,9000	0,1000	2,3026	0,10	0,062
27 h.	— 0,60	0,9286	0,0714	2,6339	0,10	0,063
∞	— 0,65					

Tube polarimétrique de 0 m. 40. SO_4Cu . Temps compté en heures.

Les valeurs de K et de K_1 , aux erreurs expérimentales près, montrent que K_1 est d'abord constant, puis croît au fur et à mesure que la réaction s'avance; quant à K , il décroît puis devient constant.

Le produit formé joue donc au début de la réaction, un rôle anti-catalytique; la réaction est ensuite du premier ordre.

J'ai vérifié l'hypothèse en provoquant la condensation dans un milieu contenant déjà le produit formé; si la théorie est exacte, la

Temps	Lecture polarimétrique (en deg.)	y	$1 - y$	$-\log_e (1 - y)$	K	K_1
0	+ 0,04					
9'	0,00	0,0760	0,9231	0,0800	0,53	0,021
21'	— 0,02	0,1154	0,8846	0,1228	0,33	0,024
30'	— 0,03	0,1316	0,8684	0,1448	0,29	0,020
36'	— 0,04	0,1539	0,8461	0,1671	0,28	0,022
45'	— 0,05	0,1731	0,8269	0,1901	0,25	0,023
1 h.	— 0,06	0,1923	0,8077	0,2138	0,21	0,021
1 h. 30'	— 0,08	0,2308	0,7692	0,2624	0,18	0,022
2 h.	— 0,10	0,2692	0,7308	0,3137	0,17	0,022
2 h. 48'	— 0,12	0,3077	0,6923	0,3677	0,13	0,021
3 h. 18'	— 0,13	0,3269	0,6731	0,3959	0,12	0,021
3 h. 48'	— 0,15	0,3654	0,6346	0,4547	0,12	0,024
5 h. 15'	— 0,18	0,4231	0,5769	0,5500	0,11	0,024
6 h.	— 0,20	0,4615	0,5385	0,6190	0,10	0,025
6 h. 45'	— 0,21	0,4808	0,5192	0,6554	0,10	0,026
7 h. 45'	— 0,24	0,5385	0,4615	0,7732	0,10	0,030
8 h. 45'	— 0,27	0,5962	0,4038	0,9067	0,10	0,035
9 h. 45'	— 0,29	0,6346	0,3654	1,0068	0,10	0,038
10 h. 45'	— 0,31	0,6539	0,3461	1,0609	0,10	0,038
29 h.	— 0,45	0,9423	0,0577	2,8527	0,10	0,056
34 h.	— 0,46	0,9615	0,0385	3,2581	0,10	0,068
∞	— 0,48					

Tube polarimétrique de 0 m. 40. SO_2Cu . Temps compté en heures.

réaction doit être, dans ce cas, du premier ordre, et c'est ce que confirme l'expérience comme le montre le tableau suivant :

Temps (en min)	Lecture polarimétrique (en deg.)	y	$1 - y$	$-\log_e (1 - y)$	K	K_1
0	— 8,11					
2	— 8,50	0,1109	0,8892	0,1174	0,059	0,0033
3	— 8,67	0,1591	0,8409	0,1733	0,058	0,0047
4	— 8,84	0,2074	0,7926	0,2324	0,058	0,0062
6	— 9,14	0,2926	0,7074	0,3462	0,058	0,0099
7	— 9,25	0,3239	0,6761	0,3914	0,056	0,011
16	— 10,20	0,5938	0,4062	0,9008	0,056	0,019
∞	— 11,63					

Tube polarimétrique de 0 m. 20. Catalyseur : SO_2H_2 .

BIBLIOGRAPHIE

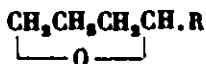
- (1) Voir également R. SUTRA, *C. R.*, 1937, 204, 783.
- (2) PACSU, *Ber.*, 1924, 57, 849.
- (3) PACSU et KARY, *Ber.*, 1929, 62, 2811.
- (4) PACSU et LÖB, *Ber.*, 1929, 62, 3104.
- (5) FISCHER, *Ber.*, 1894, 27, 674.

(Institut de Biologie physico-chimique.
Laboratoire de Chimie générale.)

N° 112. — Hydrogénation du noyau furanlique à l'aide du nickel de Raney. Application à la préparation des époxydes 1-4 (alcoyltétrahydrofurans). Dibromures 1-4 ; par R. PAUL.

(25.3.1938.)

L'hydrogénation catalytique de furylalcane, ou mieux des furylalcènes, plus abordables, constitue une bonne méthode de préparation des époxydes saturés :

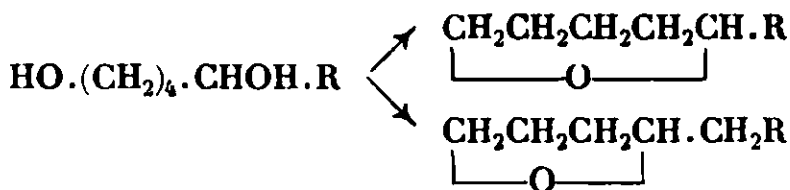


Comme catalyseur on a utilisé le nickel de Raney ; en opérant au voisinage de 100° et sous 50 at. environ, l'absorption de l'hydrogène est rapide. On a préparé ainsi les dérivés époxylés 1-4 de l'hexane ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$), de l'heptane ($\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7$), de l'octane ($\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$), du nonane ($\text{R}=\text{C}_5\text{H}_{11}$) et du phénylpentane ($\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$). Tous ces composés ont été débarrassés des dernières traces de produits furaniques par un traitement au brome.

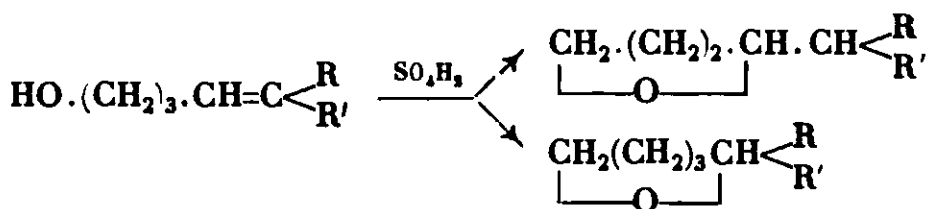
On a vérifié également que l'action de l'acide bromhydrique à 130° sur ces époxydes fournissait dans de bonnes conditions les dibromures 1-4 correspondants.



Pendant longtemps la méthode classique de préparation des époxydes 1-4 et 1-5 consista à déshydrater les glycols correspondants par l'acide sulfurique dilué. Or à la suite des travaux de Franke et de ses collaborateurs, sur les diols 1-6, 1-8..., j'avais avancé que la déshydratation des diols 1-5 ne devait pas obligatoirement conduire à des époxydes 1-5 (1) ; des recherches ultérieures des chimistes autrichiens sont venus confirmer cette hypothèse, en établissant que le produit de déshydratation de ces glycols n'était en réalité qu'un mélange d'époxydes 1-4 et 1-5 (2) :

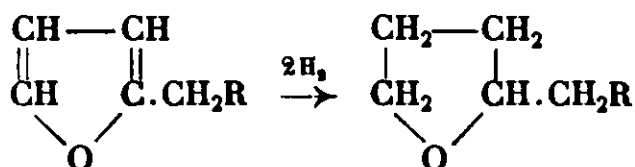


Le mécanisme de cette anomalie se rapportant en somme à une migration de la liaison éthylénique engendrée par le départ de l'hydroxyle secondaire (3), on ne peut affirmer a priori que la déshydratation d'un glycol 1-4 quelconque donnera uniquement un époxyde 1-4. Si l'on admet en effet qu'en plus de la réaction directe entre les deux hydroxyles, la cyclisation peut encore se faire par addition de l'hydroxyle primaire à la double liaison créée par l'élimination de l'hydroxyle secondaire, on peut concevoir une cyclisation tantôt en 1-4, tantôt en 1-5, selon la polarité des radicaux R et R' :



A cet argument théorique contre la constitution des époxydes de déshydratation, s'ajoute d'ailleurs la difficulté pratique de se procurer les glycols 1-4. A l'heure actuelle, la seule méthode générale de préparation de ces diols est celle de Wohlgemuth (4) et l'obligation d'employer les organozinciques la rend assez pénible.

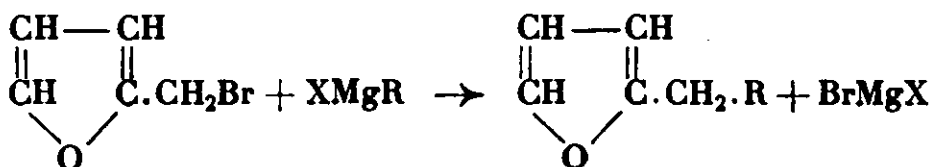
Pour ces diverses raisons il a paru préférable de préparer les époxydes 1-4, dont on avait besoin pour d'autres recherches, par hydrogénation catalytique des dérivés furaniques correspondants :



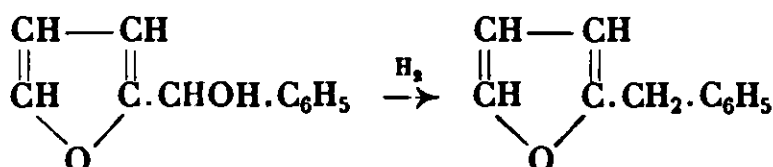
Des travaux récents (5), il résulte que le noyau furanique en effet peut être hydrogéné dans d'excellentes conditions à l'aide du nickel de Raney. Ce catalyseur provoque beaucoup moins l'hydrogénolyse du noyau que l'oxyde de platine (ou le noir de platine), et tout en étant plus actif que le nickel déposé sur kieselguhr ou que l'oxyde de palladium (6), il demeure plus abordable et moins onéreux que ces deux agents.

Quant aux produits furaniques nécessaires, on peut utiliser soit les furylalcane, soit les furylalcènes.

Les furylalcane s'obtiennent en effet assez facilement par condensation des organomagnésiens avec le bromure de furfuryle (7) :

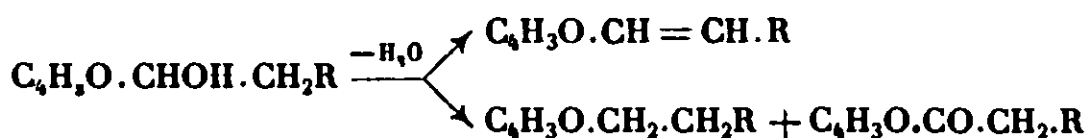


Pour le benzylfuran toutefois, il est plus avantageux d'avoir recours à la réduction du furyl-phényl-carbinol par le sodium et l'alcool absolu :



Les furylalcènes sont encore beaucoup plus aisés à obtenir. Le premier terme, le furyléthylène, se prépare avec un très bon rendement par décarboxylation de l'acide furylacrylique en présence de

quinoléine et de sulfate de cuivre (technique de Gilman et Lousinian) (8). Les homologues supérieurs sont fournis par la déshydratation catalytique des furyl alcoylcarbinols (9). A la vérité cette dernière réaction fournit bien un mélange de furylalcane et de furylalcène plus ou moins faciles à séparer :



Mais quand il s'agit de la préparation des époxydes, cette séparation est inutile; en fait c'est toujours ce mélange de furylalcène et de furylalcane que j'ai soumis à l'hydrogénation.

*Remarques sur l'hydrogénation des furylalcanes
et des furylalcènes.*

1° La plupart des essais ont été effectués sous des pressions initiales voisines de 70 à 80 atmosphères. Mais il ne faudrait pas croire qu'une telle pression soit indispensable à l'hydrogénation du noyau furanique. A 20/25 atm. (et même probablement à des pressions plus faibles) le nickel de Raney permet encore une réaction très rapide. Si l'on a utilisé des pressions aussi élevées c'est à seule fin de s'assurer une provision d'hydrogène suffisante pour éviter un rechargement de la bombe en cours d'opération ;

2° Dans presque tous les cas, la vitesse d'hydrogénation devient pratiquement nulle lorsqu'on a fixé 90 0/0 environ du volume théorique d'hydrogène ainsi que le montrent les diagrammes ci-dessous :

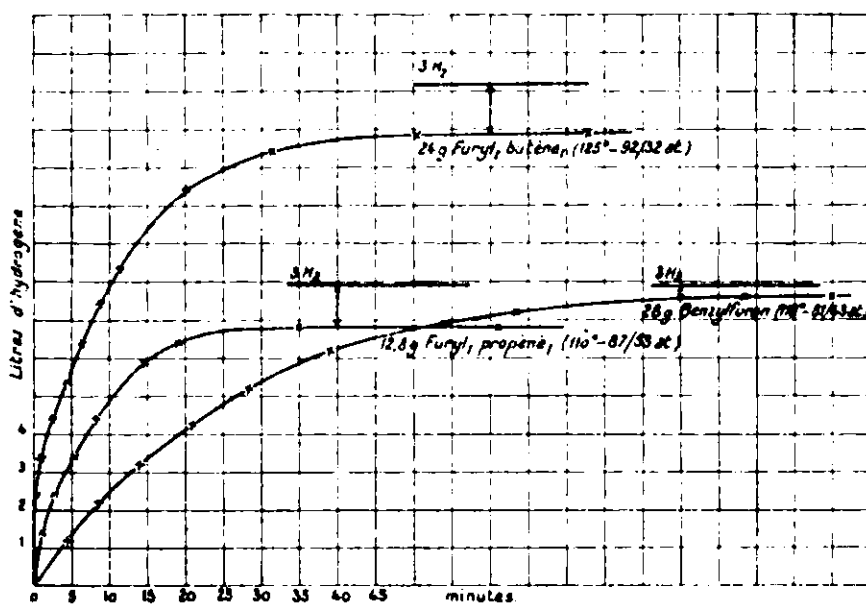


Fig 1

Comme le nickel ne semble pas perdre son activité pendant cette réaction, on peut se demander si l'époxyde formé ne serait pas la cause de cette diminution de vitesse : on sait en effet que les éthers-

oxydes ne constituent pas de très bons solvants pour les hydrogénations en phase liquide.

Cette diminution anormale de vitesse a pu être parfois très réduite par l'emploi de doses massives de catalyseur, mais en pratique les époxydes ainsi obtenus contiennent toujours une petite quantité d'alcoylfuran.

Si l'époxyde est destiné à la préparation d'un dibromure, cela n'a aucune importance, car l'impureté furanique sera résinifiée au cours du traitement à l'acide bromhydrique. Si au contraire on désire un époxyde pur, il faudra simplement détruire le dérivé furanique par addition de la quantité strictement nécessaire de brome;

3° Avec les furylacènes la grande réactivité de la double liaison latérale provoque une absorption très rapide au début de la réaction : presque toujours la courbe d'hydrogénation part tangentiellement à l'axe des volumes. Puis quand tout le furylacène a été transformé en furylalcane, la vitesse d'hydrogénation se ralentit considérablement, et décroît ensuite lentement jusqu'à 0. Ceci se traduit dans le diagramme des vitesses par une chute très rapide de la vitesse au cours du premier tiers de la réaction, chute beaucoup plus rapide que celle qu'on observe avec un furan à chaîne latérale saturée comme le benzylfuran (10).

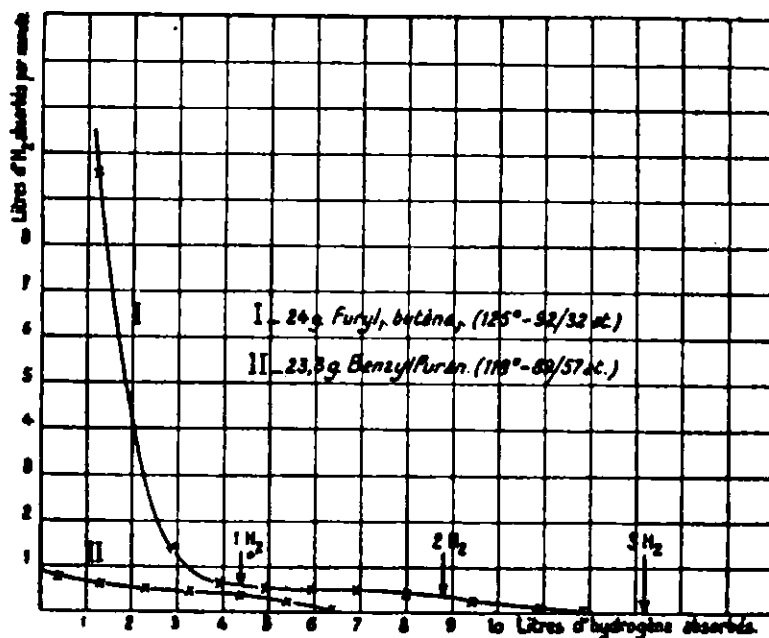
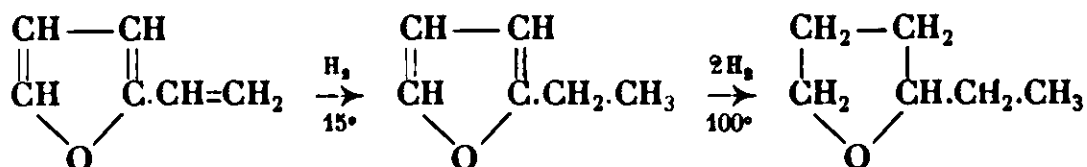


Fig. 2

Toutefois, l'absence de point anguleux dans la courbe I montre que l'action du catalyseur n'est pas sélective; le nickel de Raney agit simultanément sur la double liaison de la chaîne et sur celles du noyau, et seulement avec des vitesses différentes;

4° Mais si au lieu d'opérer à 100° on effectue l'hydrogénation à la température ordinaire, on observe dans la courbe d'absorption un palier presque horizontal lorsque la chaîne latérale a été saturée.

Les trois diagrammes ci-dessous, relatifs au furyléthyléthylène :



font bien ressortir l'influence de la température.

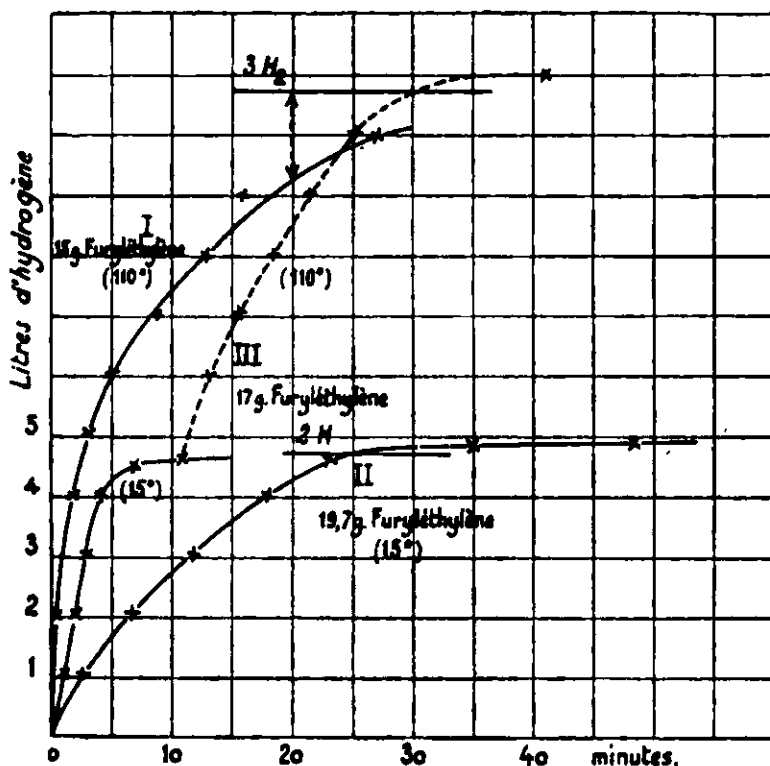


Fig. 3

Dans l'essai I effectué à 110° l'absorption se fait régulièrement jusqu'à ce qu'on ait fixé 6 atomes d'hydrogène par molécule.

Dans l'essai II, fait à 15°, on voit que la vitesse d'hydrogénation devient presque négligeable après l'absorption de 2 atomes d'hydrogène (la quantité de H₂ fixée a été de 4900 cm³ au lieu de 4696 cm³).

On retrouve encore ce même palier dans l'essai III commencé à 15° (courbe en traits pleins). Lorsque la saturation de la chaîne latérale a été atteinte, on a arrêté l'agitation et on a porté la température à 110°. En même temps que l'agitation, l'absorption a repris (courbe en traits discontinus), mais avec une vitesse initiale moindre que dans l'essai I.

Avec les autres furylalcènes, on obtient des courbes analogues ; toutefois la vitesse de saturation de la chaîne à froid, est bien moindre que dans le cas du furyléthylène. C'est vraisemblablement la symétrie de cette double liaison, plus grande dans ces composés que dans le furyléthylène, qui est la cause de cette diminution de réactivité.

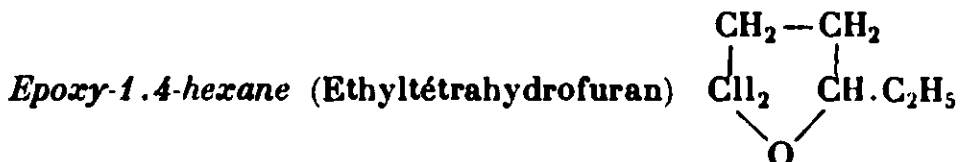
*Application des époxydes 1-4 à la préparation
des dibromures 1-4.*

L'acide bromhydrique, réagissant facilement sur les époxydes 1-4 à 120-130°, permet d'obtenir avec un bon rendement les dibromures 1-4 de formule générale :



Cette technique est d'ailleurs calquée sur celle qui a été utilisée il y a quelque temps pour la préparation des dibromures 1-5 (11). On peut donc obtenir ces deux séries de dibromures isomères à partir d'une même matière première, le furfural.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.



1. *Préparation du furyléthylène.* — Il s'obtient commodément en suivant les indications de Pfau (12) : on chauffe dans un ballon de 500 cm³ surmonté d'une colonne Crismer de 25 cm. 50 g. d'acide furylacrylique en présence de 200 g. de quinoléine et 5 à 6 g. de sulfate de cuivre anhydre. Le furyléthylène distille lentement, et lorsque la température monte à 140° la réaction est terminée.

Le distillat est lavé avec un peu de carbonate de potassium pour retenir l'acide entraîné et on le rectifie après dessiccation sur le chlorure de calcium.

Le rendement atteint 70 à 73 0/0 mais seulement lorsqu'on emploie un acide assez pur ; l'acide brut était recristallisé dans le benzène et séché dans le vide sulfurique. La quinoléine peut resservir après avoir été rectifiée pour éliminer les goudrons formés au cours de l'opération.

Le furyléthylène (Eb. : 99-101°) se conserve très longtemps sans altération dans des flacons pleins de gaz carbonique et renfermant quelques cristaux d'hydroquinone (13).

2. *Hydrogénation.* — Elle a été effectuée dans une bombe en acier, agitée mécaniquement et reliée à un manomètre par un tube flexible.

1^{er} *Essai.* — A 110° et sous 85 at., 15 g. de produit ont fixé 9,50 litres d'hydrogène en 27 minutes, avec 3-4 g. de nickel de Raney soit 89 0/0 du volume théorique (10,72 l.).

2^e *Essai.* — 17 g. de furyléthylène ont été d'abord hydrogénés en furyléthane, à 15°, par agitation sous 75 at. pendant 11 minutes. A ce moment on arrête l'agitateur et on chauffe à 110°, température à laquelle on remet l'appareil en marche. L'hydrogénation est alors achevée en 32 minutes. Volume d'hydrogène absorbé : 11,50 litres, soit 94 0/0 de la quantité théorique (12,15 l.).

Il semble donc d'après ces essais qu'on ait avantage à effectuer l'hydrogénation en deux temps.

3. *Purification du produit.* — 49 g. de furyléthylène hydrogénés à refus ont fourni ainsi 41 g. d'époxy-1.4-hexane passant de 106° à 108° et environ 5 g. de produits à point d'ébullition élevé et se prenant en gelée par refroidissement. Rendement : 78 0/0.

Pour éliminer les dernières traces de furyléthane, on ajoute au produit, goutte à goutte et en refroidissant, du brome sec jusqu'à teinte jaune persistante. Au bout d'une journée de contact le liquide a noirci ; on rectifie et le distillat est abandonné sur un fragment de potassium (ou mieux sur l'alliage K-Na) jusqu'à ce que le métal décapé reste brillant. On élimine ainsi l'hydracide formé lors de la bromuration ainsi que les traces d'alcool hexylique formées dans l'hydrogénolyse du noyan.

Deux distillations avec colonne Widmer fournissent l'éthyltétrahydrofuran bouillant à 108° sous 758 mm. (corr.).

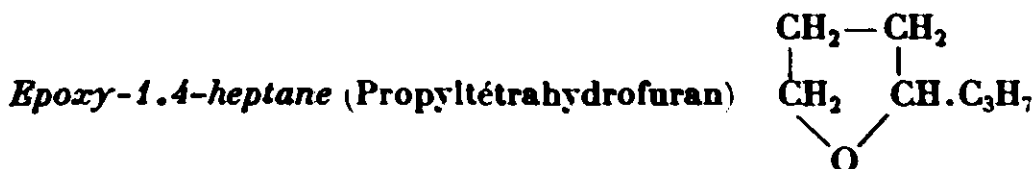
$$n_D^{41} = 0,866 \quad n_D^{41} = 1,41903 \quad R. M. = 29,17 \text{ tr.} \quad R. M. = 29,35 \text{ calc.}$$

Il avait été déjà obtenu par Wohlgemuth (4), puis par Van Romburgh (14) par ébullition d'une solution d'hexanediol-1.4 acidulée par l'acide sulfurique. Ces auteurs lui assignent les constantes suivantes :

$$Eb_{760} = 106,5 - 107^\circ \quad d_4^{16} = 0,8609 \quad n_D^{16} = 1,41683$$

Burdick et Adkins qui l'ont également rencontré (15) dans l'hydrogénation de la furfurylacroléine ($T = 160^\circ$ $P = 100-200$ at. Durée : 3 h. 30. Rendement 3 0/0) et du tétrahydrofurylpropanol ($T = 250^\circ$ $P = 100/200$ at. Durée : 5 heures. Rendement 60 0/0) indiquent :

$$Eb_{740} = 106^\circ - 107^\circ \quad d_4^{25} = 0,849 \quad n_D^{25} = 1,4145$$



On a utilisé le mélange de furylpropène et de furylpropane (distillant de 125 à 135°) obtenu dans la déshydratation catalytique du furyléthylcarbinol (9).

À 110° et sous 80 at., 25,8 g. de ce mélange ont fixé 14,7 l. d'hydrogène soit 91 0/0 du volume théorique (16,05 l.).

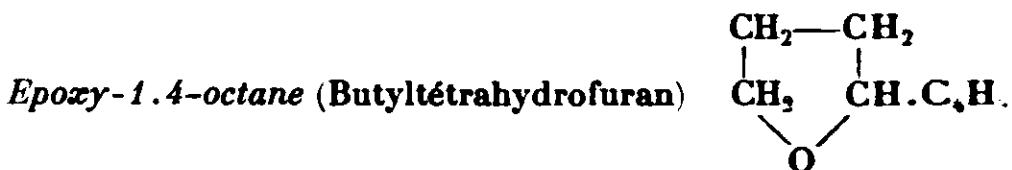
L'époxyde a été isolé et purifié comme dans le cas précédent ; il bout à 135° sous 773 mm.

$$n_D^{40} = 0,863 \quad n_D^{40} = 1,42533 \quad R. M. = 33,81 \text{ tr.} \quad R. M. = 33,96 \text{ calc.}$$

Le propyltétrahydrofuran avait été déjà isolé avec un rendement de 1 0/0 dans la réduction du tétrahydrofurylpropanol. Constantes indiquées par les auteurs américains (15).

$$Eb_{730} = 132^\circ - 133^\circ \quad d_4^{25} = 0,8533 \quad n_D^{25} = 1,4230$$

$$\text{Analyse} \quad \text{Trouvé} \quad C = 73,39 \quad H = 12,18 \quad \text{Calculé pour } C_7H_{14}O \quad C = 73,68 \quad H = 12,28$$



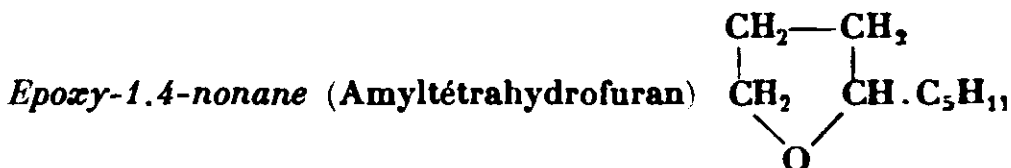
191 g. de furylpropylcarbinol ont fourni par déshydratation 80 g. de furylbutène (renfermant un peu de furylbutane; fraction 48-55° sous 21 mm.). Rendement 48 0/0.

24 g. de ce mélange hydrogénés dans les conditions précédentes ont fixé 11,1 l. de gaz en 1 h. 13, soit 84 0/0 du volume théorique. Par distillation on a recueilli 17,2 g. d'époxyde entre 158 et 160° (Rendement 68 0/0) et 2,8 g. de résidu.

Par traitement au brome puis au potassium, on obtient le butyltétrahydrofuran bouillant à 159-160° sous 768 mm.

$$D_{15}^{20} = 0,8626 \quad n_D^{20} = 1,43145 \quad \text{R. M.} = 38,45 \text{ tr.} \quad \text{R. M.} = 38,60 \text{ calc.}$$

Analyse Trouvé C = 75,62 H = 12,44 Calculé pour $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ C = 75,0 H = 12,5

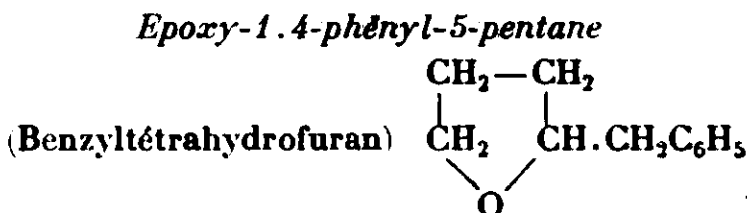


Il a été obtenu comme les composés précédents à partir du furylpentène brut (fraction 65-72° sous 16 mm.) venant de la déshydratation du furylbutylcarbinol (Rendement 50 0/0).

108 g. de produit hydrogénés à 112° sous 80 at. ont donné, après purification par le brome et séjour sur le potassium, 74,7 g. d'époxyde pur bouillant à 70-71° sous 14 mm.

$$D_{15}^{20} = 0,872 \quad n_D^{20} = 1,43617 \quad \text{R. M.} = 43,12 \quad \text{R. M.} = 43,08 \text{ t.}$$

Analyse Trouvé C = 75,87 H = 12,50 Calculé pour $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ C = 76,0 H = 12,5



I. *Préparation du benzylfuran.* — On verse rapidement sur 35 g. de sodium une solution de 38 g. de furylphénylcarbinol (16) dans 300 cm³ d'alcool absolu. On chauffe doucement jusqu'à dissolution du métal, puis on entraîne à la vapeur d'eau jusqu'à ce que le distillat passe trouble.

Le liquide entraîné est rectifié avec une longue colonne pour éliminer l'alcool; à la portion restée dans le ballon, on ajoute un excès de carbonate de potassium et on extrait à l'éther.

Le résidu de l'entraînement à la vapeur est également épuisé à l'éther.

Les deux extraits éthers sont réunis, séchés sur SO_4Na_2 , puis rectifiés ; on obtient ainsi 32 g. de benzylfuran soit un rendement de 91 0/0 (17).

Liquide incolore, qui brunit à l'air au bout de quelques jours. Il est cependant assez stable, car un échantillon redistillé un an après sa préparation n'a pas révélé d'altération notable. Son odeur générale, puissante, rappelle celle du diphenyliméthane.

$n_{\text{D}}^{20} 104^\circ = 1,050$ $n_{\text{D}}^{25} = 1,54583$ R. M. = 47,63 tr. R. M. = 47,91 calc. (18)

2. *Hydrogénation*. — Sous 65 at. et à 118° , 50 g. de benzylfuran ont fixé 93 0/0 de la quantité théorique d'hydrogène, et par rectification on a isolé 47 g. de benzyltétrahydrofuran bouillant à $109-110^\circ$ sous 10 mm. (Rendement 91 0/0).

$n_{\text{D}}^{20} 104^\circ = 1,0094$ $n_{\text{D}}^{25} = 1,5242$ R. M. = 49,10 obs. R. M. = 48,86 calc.

Dibromo-1.4-heptane. — $\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHBrC}_3\text{H}_7$.

13 g. d'époxy-1.4-heptane en solution dans leur volume d'acide acétique sont saturés d'acide bromhydrique à la température ordinaire. Le tube est ensuite scellé et chauffé 3 heures à $120-130^\circ$. Après traitement de la masse par l'eau et neutralisation des acides au carbonate acide de sodium, on recueille 28 g. de dibromure brut, qui séchés sur P_2O_5 et rectifiés fournissent 23 g. de composé bouillant à $110-112^\circ$ sous 11 mm. (Rendement 79 0/0).

$n_{\text{D}}^{20} 104^\circ = 1,512$ $n_{\text{D}}^{25} = 1,5004$ R. M. = 50,16 tr. R. M. = 50,05 calc.

Analyse Trouvé Br = 61,62 et 81,80 Calculé pour $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Br}_2$ Br = 62,01

Dibromo-1.4-octane. — $\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHBrC}_4\text{H}_9$.

12,5 d'époxy-1.4-octane traités dans les conditions précédentes, ont donné 21,8 g. de dibromooctane bouillant à $125-126^\circ$ sous 11 mm. Rendement 82 0/0.

$n_{\text{D}}^{20} 104^\circ = 1,466$ $n_{\text{D}}^{25} = 1,50027$ R. M. 54,59 trouvé R. M. = 54,68 calc.

Analyse Trouvé Br = 58,71 et 58,81 Calculé pour $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Br}_2$ Br = 58,82

On a préparé de la même façon, à partir de l'époxy-1.4-nonane, le dibromononane-1.4 bouillant à $139-140^\circ$ sous 11 mm.

Phényl-1-dibromo-2.5-pentane. — $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$.

Pas plus que son isomère le phényl-1-dibromo-1.5-pentane (19), le dibromure n'a pu être obtenu à l'état pur.

On a saturé de gaz bromhydrique une solution acétique de 11 g. de benzyltétrahydrofuran ; le liquide s'échauffe fortement. Tout en maintenant le courant gazeux, on chauffe encore la solution à 120° pendant deux heures pour compléter l'action de l'hydracide.

Par rectification on isole 21 g. de liquide bouillant à $172-175^\circ$ sous

10 mm. en se décomposant partiellement. Les distillations ultérieures, effectuées sous 4 mm. n'ont pas permis d'éviter complètement cette décomposition, comme le montrent l'examen des constantes et l'analyse du produit.

Eb₄ 153° - 155° $D_{20}^{16} = 1,517$ $n_D^{16} = 1,56809$ R. M. 65,99 tr. R. M. = 64,93 cal.

Analyse Trouvé Br = 50,2 Calculé pour C₁₁H₁₄Br₂ Br = 52,2

A chaque rectification, les fractions de têtes renferment un composé éthylénique; on les dissout dans l'éther et on y ajoute du brome jusqu'à teinte jaune faible. Le lendemain apparaissent dans la masse des cristaux que l'on essore et que l'on fait recristalliser dans l'éther. Leur point de fusion 71-72° est identique à celui du phényltribromopentane C₆H₅CHBr.CHBr.CH₂CH₂CH₂Br (19).

Il semble donc que la décomposition du phényl-i-dibromo-2.5-pentane, se fasse avec production de phényl-1-bromo-5-pentène-1 C₆H₅CH=CH.(CH₂)₃Br, comme dans le cas du phényl-1-dibromo-15-pentane, mais avec moins de facilité cependant.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. PAUL, *Bail. Soc. Chim.* (5), 1935, 2, 311.
- (2) FRANK, KROUPPA et SCHMIDT, *Monatsh.*, 1935, 66, 406.
- (3) FRANK et KHOUPA, *Monatsh.*, 1930, 51, 567.
- (4) WOHLGEMUTH, *Ann. Chim.* (9), 1914, 2, 422.
- (5) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, 4, 846.
- (6) STARR et HIXON, *Ann. Chem. Soc.*, 1934, 56, 1595.
- (7) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1935, 2, 2227.
- (8) GILMAN et LOUSINIAN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* (4), 1933, 52, 156.
- (9) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1935, 2, 2120.
- (10) Dans les hydrogénations à basse température avec le nickel de Raney, le noyau benzénique est rarement atteint.
- (11) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1935, 2, 316.
- (12) PFAU, PICTET, PLATTNER et SUSZ, *Helv. Chim. Acta*, 1935, 18, 935.
- (13) MOURBU, DUFRAISSE et JOHNSON, *Ann. Chim.* (10), 1927, 7, 5.
- (14) VAN ROMBURGH et VAN DER BURG, *Proc. Amsterdam.*, 1923, 25, 1.
- (15) BURDICK et ADKINS, *Amer. Chem. Soc.*, 1934, 56, 441.
- (16) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1935, 4, 849.
- (17) Le phénylfurylcarbinol employé bouillait à 130-133° sous 6 mm. Lorsqu'on emploie le carbinol brut, le rendement est beaucoup plus faible.
- (18) En tenant compte de la dépression due au cycle furanique, la R. M. théorique devient 45,51.
- (19) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1935, 2, 320.

(Faculté libre des Sciences d'Angers.)

N° 113. — Etude de la constitution du carbure de vanadium ; par M. André MORETTE.

(28.3.1938.)

L'analyse chimique de fontes de vanadium titrant de 7 à 27 0/0 de carbone a permis de mettre en évidence que la constitution du carbure de vanadium stable à haute température en présence d'un excès de ce dernier élément répond à la formule C_3V_4 . Ce résultat a été confirmé par un examen métallographique et une étude aux rayons X de ces produits.

L'étude systématique de l'action du carbone sur les oxydes de vanadium (1) nous a conduit à constater qu'elle aboutit finalement à une réduction complète et que celle-ci est accompagnée de la carburation simultanée du métal : c'est ce qui explique l'insuccès des diverses tentatives de préparation du vanadium pur par cette méthode. Par contre, le traitement de l'anhydride vanadique par le charbon de sucre au four à vide ou au four à arc permet d'obtenir très aisément des fontes carburées. Nous nous sommes proposé de déterminer la constitution de ces derniers produits par l'analyse chimique et la métallographie (*) ainsi que par une étude complémentaire aux rayons X.

Henri Moissan (3), le premier, prépara des fontes de vanadium dans son four à arc et attribua la formule CV au carbure qu'elles contenaient. Par la suite, plusieurs composés binaires du carbone et du vanadium ont été signalés mais leur existence n'a jamais été démontrée.

Cependant, de nombreux travaux ont été publiés concernant le système vanadium-carbone. Il s'agit principalement de recherches chimiques et physiques sur les fontes de vanadium et les aciers au vanadium, et, au cours de ces dernières années, de mesures au moyen des rayons X sur la structure cristalline de ces corps. On peut les résumer ainsi. La plupart des auteurs qui ont étudié les aciers au vanadium sont d'accord pour admettre la présence d'un carbure C_3V_4 dans ces produits métallurgiques. Par contre, le carbure présent dans les fontes binaires est, pour les uns le composé CV comme l'indiqua Moissan, pour les autres le composé C_3V_4 . Cette dernière conclusion est, en particulier, celle de Osawa et Oya (4) et résulte d'une étude aux rayons X de produits titrant de 3 0/0 à 11,6 0/0 de carbone ; aux faibles teneurs en carbone correspond, d'ailleurs, pour ces mêmes auteurs, le carbure CV_5 . Par la suite, cette façon de voir a été contestée plusieurs fois ; la formule CV a été de nouveau attribuée récemment au carbure de vanadium par Gunnar Hägg (5), Stackelberg (6), Hoyt (7), le premier de ceux-ci supposant que les auteurs japonais se seraient

(*) Ce travail constitue une partie des recherches faisant l'objet de notre thèse (2) dans laquelle on trouvera la bibliographie complète. Nous y ajoutons les résultats de l'examen de nos fontes aux rayons X.

trouvés en présence des composés CV_2 et CV mélangés en une phase homogène. Ce sont ces contradictions qui nous ont amené à reprendre l'étude des fontes de vanadium fortement carburées.

Préparation des fontes de vanadium.

Les fontes de vanadium ayant servi à notre étude ont été obtenues par chauffage d'un mélange d'anhydride vanadique et de charbon de sucre, soit au four à vide Chaudron-Garvin soit au four à arc Moissan.

Au four à vide, il n'est guère possible de préparer des fontes riches en carbone, car ainsi que cela a déjà été indiqué par Ruff et Martin (8), nous avons constaté que la température nécessaire pour obtenir des produits carburés bien fondus est d'autant plus élevée que la proportion du métalloïde est plus grande (*). Le four à vide nous a fourni, à des températures comprises entre 1800° et 2200° , des produits titrant jusqu'à 9,5 0/0 de carbone; seul l'emploi du four à arc permet de préparer des fontes de vanadium carburées.

Le mode opératoire suivi consistait à confectionner, à la presse hydraulique, des galettes de mélanges en proportions variables de charbon de sucre et d'anhydrique vanadique. Ce dernier provenait de la calcination à l'air libre de métavanadate d'ammonium lui-même purifié par plusieurs cristallisations successives. Dans le cas des traitements au four Moissan, les comprimés avaient préalablement subi un chauffage progressif au moufle avant d'être portés à la haute température de l'arc.

Les galettes étaient finement chauffées dans tous les cas dans un creuset de graphite. Les parois de ce dernier interviennent d'ailleurs par un apport très important de carbone au cours de l'opération ainsi que les électrodes du four à arc et, à la suite d'une série de chauffes pratiquées dans celui-ci, nous trouvions toujours, suspendue à l'extrémité de chaque électrode, une masse de fonte de vanadium ayant la forme d'une goutte solidifiée et d'une teneur très élevée en carbone: c'est la constatation de ce fait, jointe aux résultats de l'analyse de ces produits, qui nous a guidé dans notre étude.

Pour les fontes préparées au four à vide, la chauffe, d'une durée totale comprise entre 45 minutes et deux heures, était arrêtée après que la fusion du contenu du creuset était observée dans la lunette pyrométrique.

Les chauffes au four à arc étaient effectuées de la façon suivante. Le creuset de graphite, d'une capacité telle qu'il pouvait contenir 300 g. de matières premières environ, était placé, ainsi que l'a décrit Moissan, dans une cavité ménagée au sein d'un bloc de

(*) Les mesures pyrométriques effectuées au cours de nos essais pratiqués au four à vide montrent que pour une teneur en carbone égale à 7,3 0/0, la fusion a été observée au-dessous de 1990° , alors qu'à 2400° , pour une teneur en carbone de 15,8 0/0 nous n'avons pu obtenir qu'une masse frittée.



C : 20.9
V : 79.9

1

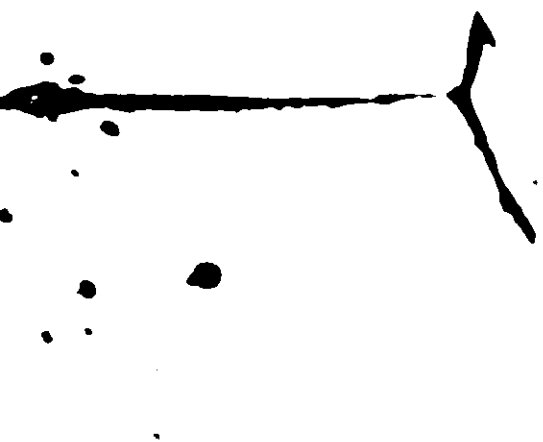
200
Attaque par NO_3H
puis polissage



C : 20.9
V : 79.9

4

85
Polissage simple.



C : 15.2
V : 84.7

2

260
Polissage simple.



C : 15.2
V : 84.7

3

Polissage simple
325



Vanadium

calcaire. Normalement les bords du creuset se trouvaient à 2 cm de la génératrice inférieure des électrodes cylindriques. Avec une puissance maximum correspondant à 900 ampères sous 35 volts maintenue 5 à 8 minutes, et une durée totale de 15 minutes, la teneur en carbone ne dépasse guère 12 à 14 0/0. Pour atteindre une proportion de 25 à 30 0/0 de carbone, avec le four qui était à notre disposition, des fontes peu carburées ont été traitées dans un creuset large et peu profond placé au voisinage immédiat de l'arc. Dans ce dernier cas, il nous a été nécessaire, pour nous trouver finalement en présence d'un culot fondu homogène, de dépenser pendant 7 minutes une puissance de 40 KVA, correspondant à un courant de 1100 ampères sous une tension de 36 à 38 volts.

Les produits déposés aux extrémités des électrodes ont été également recueillis. Il nous était possible ainsi de faire subir à ces échantillons de fonte de vanadium, soit un refroidissement lent en laissant ces organes du four revenir à la température ordinaire à l'intérieur de celui-ci, soit un refroidissement rapide en les sortant à l'extérieur aussitôt après l'extinction de l'arc (*).

Etude chimique.

Toutes ces fontes sont de couleur gris fer et sont d'une grande dureté, mais plus ou moins fragiles. Elles sont attaquées par l'acide azotique et restent insensibles à l'action de l'acide chlorhydrique aqueux.

Analyse. — Au total, vingt échantillons ont été analysés. Après attaque par l'acide azotique, à la suite de laquelle certains d'entre eux ont abandonné du graphite qui a été pesé et a été caractérisé par la réaction de Brodie et par combustion, le vanadium a été dosé par manganimétrie. Le carbone total a été déterminé par combustion. En déduisant le graphite de celui-ci, on peut calculer le carbone combiné.

Les résultats de ces analyses sont rassemblés dans le tableau I ci-joint. D'autre part, nous indiquerons les valeurs respectives pour cent, du carbone combiné et du vanadium, en ce qui concerne les fontes à graphite, c'est-à-dire renfermant moins de 85 0/0 de vanadium, dans le tableau II.

On est ainsi conduit à attribuer au carbure de vanadium susceptible de prendre naissance à haute température en présence d'un excès de carbone, la formule C_3V_4 . Il est à remarquer d'autre part, qu'il s'agit vraisemblablement du composé le plus carburé qui puisse se former dans ces conditions puisqu'il est contenu dans la fonte de vanadium à côté du graphite, insoluble dans cette substance. Il apparaît d'ailleurs que ce carbure ne provient pas de la dissociation d'une combinaison instable, plus riche en carbone, qui aurait pu se former, puisque la vitesse de refroidissement ne semble pas modifier la composition.

(*) L'oxydation que l'on peut craindre dans ce dernier cas, n'est que tout à fait superficielle.

TABLEAU I.

	Mode d'obtention	Vanadium	Carbone total	Graphite	Carbone combiné
1	Vide	93,5	7,3		
2	—	92,6	7,9		
3	—	91,3	8,5		
4	—	91,1	9,2		
5	—	90,4	9,3		
6	Four à arc creuset	90,3	9,4		
7	—	89,8	9,6		
8	—	89,0	11,0		
9	—	87,3	12,5		
10	—	87,2	12,8		
11	—	87,1	12,7		
12	—	87,0	13,2		
13	—	85,9	13,6		
14	—	84,7	15,2		
15	—	83,9	16,0	1,0	15,0
16	—	83,4	16,6	1,1	15,5
17	Four à arc électrode refroidissement lent	80,9	19,1	5,0	14,1
18	Four à arc creuset				
19	Four à arc électrode refroidissement lent	79,9	20,9	6,2	14,7
		76,0	24,0	11,0	13,0
20	Four à arc électrode refroidissement rapide	74,1	26,6	13,2	13,4

TABLEAU II.

	C_2V_4	CV	14	15	16	17	18	19	20
Carbone combiné 0/0..	15,0	19,05	15,2	15,1	15,7	14,85	15,5	14,6	15,3
Vanadium 0/0.....	85,0	80,95	84,8	84,9	84,3	85,15	84,5	85,4	84,7

Etude de quelques propriétés. — Certaines propriétés de ces fontes sont en relation directe avec leur composition. Leur teinte varie du gris acier au gris noir et sont d'une fragilité croissante lorsque la proportion de carbone qu'elles renferment augmente. Leur dureté exprimée dans l'échelle de Mohs, passe par un maximum pour les compositions voisines de celle du carbure C_3V_4 :

Carbone 0/0...	7,3	7,9	9,6	12,5	13,6	15,2	16,0	19,1	24,0	26,6
Dureté	7,8	8	8	9	9,5	9,5	9,5	9	9	8

A la remarque faite par Friederich et Sittig que le carbure de vanadium rayé le corindon (9) nous ajouterons que nos échantillons les plus durs ne se laissent que difficilement rayer par le diamant.

L'acide azotique réagit sur elles à froid ou à chaud suivant qu'elles sont peu carburées ou très carburées. Elles sont attaquées par le gaz chlorhydrique pur et sec à 500°, 700°, ou 800°, selon que la teneur en carbone est respectivement de l'ordre de 9 0/0, 13 0/0, 21 0/0 ; il se forme alors dans la nacelle ou sur les parois du tube dans lequel celle-ci est chauffée un mélange de dichlorure et de trichlorure de vanadium. Ces derniers résultats permettent de faire concorder les indications de Moissan (3) et celles de Oldham et Fishel (10) en montrant que la réactivité du vanadium carburé vis-à-vis du gaz chlorhydrique dépend en réalité du titre en carbone et de la température envisagée.

Etude métallographique.

Nous avons soumis les fontes de vanadium dont la composition a été déterminée par les résultats analytiques précédents à un examen métallographique.

Le polissage a été pratiqué selon les procédés habituels. Comme il s'agissait de corps très durs, l'opération a été relativement facile, mais longue, et nous avons dû employer le corindon comme abrasif, pour certains échantillons. Les préparations microscopiques ainsi obtenues ont été examinées et photographiées telles qu'elles se présentaient alors ou bien après une légère attaque superficielle par l'acide azotique suivie ou non d'un second polissage.

Les nombreux clichés qui ont été réalisés et dont quelques-uns sont joints à cette description, nous ont permis de vérifier l'existence d'une phase homogène correspondant à la formule C_3V_4 ; les produits de composition différente sont hétérogènes.

Pour la teneur en carbone exigée par le carbure C_3V_4 , les fontes de vanadium apparaissent, sous le microscope, aussi bien après attaque que sans attaque, constituées par des cristallites homogènes, étroitement juxtaposés, au sein desquels se trouvent parfois de petites cavités : Cl. 2 et 3.

Les fontes moins carburées renferment deux constituants : des cristallites plus ou moins volumineux possédant les mêmes caractères que la substance dont sont formés les produits d'une teneur en carbone égale à 15 0/0, répartis dans un ciment interstitiel granuleux qui représente l'aspect d'un eutectique, soit de carbure C_3V_4 et d'un carbure moins riche en carbone, soit de carbure C_3V_4 et de vanadium pur : Cl. 4.

Les fontes plus carburées sont constituées par la même masse de carbure C_3V_4 rencontrée dans les produits précédents, dans laquelle se sont séparées des arborescences cristallines de graphite caractéristiques : Cl. 3.

Etude aux rayons X.

Osawa et Oya (4) avaient déduit la formule C_3V_4 du carbure de vanadium de la nature du système cristallin et de la largeur de la maille déterminées au moyen des rayons X et de la densité. Leurs conclusions ayant été contestées ultérieurement, nous avons tenu à compléter les recherches qui viennent d'être décrites par une étude aux rayons X de nos fontes de vanadium en employant la méthode des poudres (*). Aux spectres des fontes que nous avons analysées ont été joints ceux du graphite extrait de l'échantillon le plus carburé et d'un graphite de Ceylan, ainsi que celui du vanadium pur pulvérulent.

(*) Les spectres ont été obtenus à l'Institut de Biologie Physico-Chimique, grâce à la bienveillante autorisation de M. le Pr G. URBAIN et à l'obligeance de M. R. CHARBONNIÈRE. On a utilisé une anticathode de enivre.

En ce qui concerne ce métal (**), l'examen des spectres et le calcul des équidistances des plans réticulaires nous ont montré que ces dernières sont celles d'un réseau cubique centré comme l'avaient constaté Osawa et Oya et Hull (12). Nos résultats numériques, inscrits ci-dessous, diffèrent légèrement de ceux de ces auteurs qui ont trouvé respectivement pour a : 3,024 et 3,04 Å.

Indices	Angle	Equidistances	Arête
110	$\theta = 20^{\circ}54'$	$d = 2,15 \text{ Å}$	$a = \sqrt{2}d = 3,04 \text{ Å}$
100	$30^{\circ}14'$	1,525	$\sqrt{4}d = 3,05$
211	$38^{\circ}12'$	1,24	$\sqrt{6}d = 3,04$
220	$45^{\circ}20'$	1,08	$\sqrt{8}d = 3,055$
310	$52^{\circ}48'$	0,967	$\sqrt{10}d = 3,045$

Le spectre du graphite du vanadium est identique à celui du graphite de Ceylan. La première raie, la plus intense notée 002 correspond exactement à l'espacement 3,37 Å des feuillets.

Les spectres de nos fontes se répartissent en deux groupes. Un premier type est celui de l'échantillon 14 dont la composition est celle du carbure C_3V_4 ; il présente les raies correspondant au système cubique à faces centrées :

Indices	Angle	Equidistances	Arête
111	$\theta = 18^{\circ}44'$	$d = 2,39 \text{ Å}$	$a = \sqrt{3}d = 4,135 \text{ Å}$
100	$21^{\circ}46'$	2,072	$\sqrt{4}d = 4,144$
110	$31^{\circ}34'$	1,47	$\sqrt{8}d = 4,15$
311	$37^{\circ}48'$	1,25	$\sqrt{11}d = 4,15$
322	$39^{\circ}44'$	1,20	$\sqrt{12}d = 4,15$
331	$53^{\circ}38'$	0,954	$\sqrt{19}d = 4,15$

Ces nombres sont très voisins de ceux indiqués par Osawa et Oya qui ont trouvé pour la valeur moyenne de a : 4,135 Å. Les spectres des produits contenant de 13 0/0 à 27 0/0 de carbone sont analogues au précédent; mais il y a toutefois une légère diminution des équidistances réticulaires et pour une proportion croissante du carbone supérieure à celle du carbure C_3V_4 , on voit apparaître la raie 002 du graphite.

Le second groupe comprend les spectres des produits renfermant moins de 13 0/0 de carbone; ce sont les mêmes que ceux décrits par Osawa et Oya pour des compositions semblables et qu'ils ont interprétés en assignant à la phase correspondante la structure hexagonale compacte. Les spectres de ce deuxième type présentent outre les raies caractéristiques de la phase hexagonale, celles de la phase cubique à faces centrées, mais on n'y distingue pas celles du vanadium pur.

Conclusions.

La détermination du graphite à côté du vanadium et du carbone total dans les fontes de vanadium fortement carburées montre que

(**) Le métal a été préparé par réduction du trichlorure de vanadium par le magnésium (11) et soigneusement déshydrogéné par chauffage dans le vide.

le composé défini présent dans celles-ci a pour formule C_3V_4 . Un examen métallographique des fontes de vanadium titrant de 7 à 27 0/0 de carbone permet de constater que le graphite se sépare en effet dans les produits dont la teneur en carbone dépasse celle qui correspond au carbure C_3V_4 , ce qui implique un domaine très restreint de la solution solide carbone-carbure. L'étude aux rayons X de ces derniers échantillons y indique également la présence du graphite ; en outre la structure cubique à faces centrées de la phase correspondant au carbure C_3V_4 et la structure cubique centrée du vanadium métallique sont confirmées.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. MORETTE, *C. R.*, 1935, 200, 134.
- (2) A. MORETTE, « Recherches sur le vanadium et ses composés » thèse de doctorat ès sciences physiques, Paris, 1937.
- (3) H. MOISSAN, *C. R.*, 1893, 116, 1292 ; 1896, 122, 1297.
- (4) OSAWA et OYA, *Se. Rep. Tokoku Imp. Univ.*, 1930, 19, 95.
- (5) G. HÄGO, *Z. Physik. Ch.*, 1929, B. 6, 221 ; 1931, B. 12, 33.
- (6) STACKELBERG, *Z. Elektrochemie*, 1931, 37, 542.
- (7) HOYT, *Tr. Am. Inst. min. met. Eng.*, 1930, 89, 9.
- (8) RUFF et MARTIN, *Z. angew. Chem.*, 1912, 25, 49.
- (9) FRIEDERICH et SITTIO, *Z. anorg. Chem.*, 1925, 144, 169.
- (10) OLDHAM et FISHEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, 54, 3610.
- (11) A. MORETTE, *C. R.*, 1935, 200, 1110.
- (12) HULL, *Phys. Rev.*, 1917, 10, 692 ; 1922, 20, 113.

N° 114. — Sur la répartition du bore dans les organes du Lis blanc ; par MM. Gabriel BERTRAND et Lazare SILBERSTEIN.

(19.4.1938.)

Le rôle global du bore est aujourd'hui évident, mais on n'a aucune idée du mécanisme de son action, on ne connaît encore aucune fonction dont l'exercice dépende de sa présence. C'est dans l'espoir de faciliter les recherches dans cette direction particulière que nous avons entrepris l'étude de la répartition du métalloïde dans les organes d'une même plante et, pour commencer, nous avons opéré sur le Lis blanc (*Lilium candidum* L.).

Le Lis appartient à une famille et à un embranchement de plantes (Liliacées, Monocotylédones) dont les espèces analysées antérieurement se sont montrées parmi les plus pauvres en bore (1). Malgré la difficulté accrue des analyses qui pouvait résulter de cette circonstance, nous avons néanmoins choisi le Lis parce qu'il possède des organes, même floraux, relativement volumineux et que cet avantage nous a paru devoir compenser largement les faibles teneurs en métalloïde à doser.

Nos expériences ont porté sur des échantillons de deux provenances : le jardin du laboratoire, à l'Institut Pasteur, et un terrain

horticole de la banlieue parisienne. La récolte a été faite au moment de la floraison.

On a recueilli, sur un même individu du laboratoire, entre le 12 et le 20 juin, au moment où elles commençaient à s'épanouir, douze fleurs. Les diverses parties de chacune d'elles ont été séparées au fur et à mesure, pesées, séchées à l'étuve et de nouveau pesées. Ensuite, on a déraciné la plante avec soin, de façon à ne pas briser les racines. La terre a été éliminée par lavage et l'on a procédé, comme pour les fleurs, à la séparation des parties, puis à leur pesée à l'état frais et à l'état sec. Les chiffres suivants ont été obtenus :

TABLEAU I.

Nom des organes	Mat. fraîches en g.	Mat. sèches en g.
Racines	11,80	1,09
Bulbe	101,40	18,04
Tige (moitié inférieure).....	57,20	6,65
Tige (moitié supérieure).....	17,70	2,53
Feuilles	6,10	0,91
Fleurs, pédoncules	3,96	0,41
— périanthes	36,96	2,78
— étamines : filets	2,57	0,18
— étamines : anthères.....	3,07	0,77
— pistils : ovaires.....	1,34	0,15
— pistils : styles	0,95	0,08
— pistils : stygmates.....	0,67	0,07

Après avoir déterminé, ainsi qu'il vient d'être expliqué, les poids absolus et relatifs des divers organes de la plante, on a effectué les analyses. On a aussi analysé, dans les mêmes conditions, les organes provenant des Lis des environs de Paris.

La méthode de dosage du bore dont nous nous sommes servis a été la méthode microcolorimétrique utilisée dans les recherches précédentes. Voici les résultats fournis par cette étude analytique :

TABLEAU II.

Nom des organes	Origine	Mat. sèches p. 0/0	Poids de mat. sèche analysée en g.	Cendres 0/0 de mat. sèche	Bore en mg. par kg. de mat. sèche		
					Inst.	Past.	Banlieue
Racines.....	Inst. Past.	9,24	0,38	11,25	4,6		
	— —	—	0,57	—	4,4		
Bulbe.....	— —	17,70	0,82	4,14	4,6		
	— —	—	1,24	—	5,0		
Tige (1/2 inf.)...	— —	11,63	0,97	3,43	2,6		
	— —	—	0,62	—	2,8		
Tige (1/2 sup.) ..	— —	14,29	0,64	3,43	2,7		
	— —	—	0,84	—	3,0		
Feuilles	— —	14,92	0,23	7,25	10,9		
	— —	—	0,39	—	9,6		
Pédoncules	— —	10,30	0,41	11,54	6,1		
	Banlieue	11,50	1,06	8,08			3,5
Périanthes.....	Inst. Past.	7,52	1,05	9,00	1,7		
	Banlieue	8,83	0,92	8,70			2,7
Filets.....	Inst. Past.	7,00	0,18	12,78	9,7		
	Banlieue	8,03	0,68	12,21			7,4
Anthères	Inst. Past.	25,08	0,77	8,12	13,0		
	Banlieue	28,43	1,20	7,67			8,3
Ovaires.....	Inst. Past.	11,19	0,15	12,00	11,7		
	Banlieue	12,28	0,79	10,63			9,5
Styles	Inst. Past.	8,42	0,08	7,25	9,4		
	Banlieue	9,54	0,41	9,27			6,1
Stygmates.....	Inst. Past.	10,45	0,07	8,00	14,3		
	Banlieue	10,43	0,49	10,82			12,8

En combinant les chiffres contenus dans les deux tableaux, on calcule que la teneur en bore du pied de Lis cultivé dans le jardin du laboratoire, fleurs comprises, est de 4,2 mg. par kil. de matière sèche, c'est-à-dire tout à fait comparable à celles du poireau (3,1 mg.) et de l'oignon (4,3 mg.), autres plantes de la même famille, cultivées d'ailleurs dans le même sol (1). La teneur en bore des Lis trouvés dans le commerce parisien diffère à peine de la précédente : environ 4,4 mg. Il y a là une confirmation de la faible teneur en bore des plantes de la famille des Liliacées et, d'une manière plus générale, de l'embranchement des Monocotylédones.

Si l'on passe maintenant à l'examen du mode de répartition du bore dans les organes de la plante, on remarque, qu'en dehors de la fleur, c'est la tige qui est la plus pauvre (environ 2,5 mg. à 3 mg.), puis les racines et le bulbe (environ 4,5 mg. à 5 mg.) ; les feuilles sont au contraire beaucoup plus riches : de 9,6 mg. à 10,9 mg.

Les fleurs offrent, dans leur ensemble, une teneur moyenne, avec 4,9 mg. de bore par kil. de matières sèches ; mais le métalloïde y présente une répartition remarquable : tandis que les divisions du périanthe sont aussi pauvres et même plus pauvres que la tige, les organes reproducteurs, mâles et femelles, contiennent relativement beaucoup de bore, davantage encore que les feuilles. Le chiffre le plus élevé est offert par le stygmate, c'est-à-dire par la partie terminale et renflée du pistil sur laquelle se fixent et germent les grains de pollen.

Il est intéressant de rappeler au sujet de cette localisation assez inattendue que Verda avait déjà signalé, en 1912, la présence du bore dans les cendres du safran, formé de pistils, sans les ovaires, de *Crocus sativus* L. (2), et, surtout, que Schmucker avait trouvé avec Peters, en 1933, environ 0,01 mg. d'acide borique, soit environ 0,003 mg. de bore, dans un centimètre cube du liquide sécrété par les stygmates de diverses espèces de *Nymphaea* des régions tropicales (3). Plus récemment encore, Bobko, Matveeva et Syvorotkin, analysant les fleurs et les feuilles du pommier, ont dosé dans les pistils entiers (ovaires, styles et stygmates réunis) une proportion de bore à peu près double de celle contenue dans les feuilles (4).

Est-ce à dire que le bore intervient d'une façon particulière dans le phénomène de fécondation ? En attendant de pouvoir répondre à cette question, nous ferons remarquer que le mode de répartition du bore que nous venons de déterminer dans les diverses parties du Lis blanc n'est pas spéciale à ce métalloïde, qu'il rappelle même de près celui qui a été reconnu par l'un de nous, en collaboration avec M^{me} Roseblatt, au sujet du manganèse dans les organes d'une plante très voisine de la précédente, le Lis du Japon (5). Ici déjà, les organes reproducteurs étaient apparus comme des centres d'accumulation remarquables de l'oligoélément (6) : tandis qu'il y avait, par kil. de matières sèches, 10,3 mg. de manganèse dans la plante entière (7) et 29 mg. dans les feuilles, on avait dosé 21,3 mg. dans les styles et stygmates et 30,4 mg. dans les ovaires. Il y a là une sorte de parallélisme dont il faudra évidemment tenir compte dans l'interprétation du rôle que le bore et le manganèse peuvent

jouer dans les phénomènes de fécondation et de reproduction des plantes.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Gabriel BERTRAND et H. DE WAAL, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 873.
— G. BERTRAND et L. SILBERSTEIN, *Ibid.* (5), 4, 1937, 1147.
- (2) SCHWEIZER, *WOCHENSCHR., Chem. Pharm.*, 1912, 51, 631.
- (3) PLANTA, 1932, 18, 641.
- (4) *Ann. agron.*, 1935, 5, 801.
- (5) *C. R. Ac. Sc.*, 1921, 173, 118.
- (6) Substantif proposé pour désigner les métalloïdes et les métaux présents en très petites proportions dans la matière vivante (Gabriel BERTRAND, *C. R. du 6^e Congrès de Chim. biol.*, tenu à Lyon en 1937 : voir aussi : *Encyclopédie française*, 1936, 4, fasc. X, p. 1).
- (7) D'après les chiffres non publiés du cahier de laboratoire.

N° 115. — Rythmicité de précipitation de quelques pyrophosphates ; par M^{lle} Suzanne VEIL.

(25.4.1938.)

Précipitation périodique du pyrophosphate de zinc, du pyrophosphate de cadmium, et des pyrophosphates manganoux et cuivrique.

La méthode des deux gouttes précédemment décrite (1), méthode utilisable en vue d'une détection systématique des périodicités de précipitation, et qui avait déjà conduit à des résultats positifs dans le cas de l'iodure mercurique, du chromate de zinc et du ferricyanure de cobalt, a été présentement étendue à une investigation des pyrophosphates insolubles.

Les essais sur couche de gélatine ont été pratiqués par confrontation au pyrophosphate de sodium des principaux sels des métaux les plus usuels. Les attaques entre auréoles de diffusion ont été reconnues fournir des précipités striés dans le cas des sels de zinc, des sels de cadmium, et des sels manganoux et cuivriques.

Des anneaux atteignant plusieurs centimètres de diamètre ont été obtenus, d'autre part, par dépôt, sur gélatine imprégnée de pyrophosphate de sodium, d'une goutte saturée d'un sel de zinc, d'un sel de cadmium, d'un sel manganoux ou d'un sel cuivrique. Dans les anneaux, au microscope, on discerne individuellement les microcristaux amoncelés. Des résultats particulièrement nets ont été obtenus en mettant le pyrophosphate de sodium en présence de chlorure ou de nitrate de zinc, de sulfate de cadmium, de chlorure manganoux, de sulfate cuivrique.

Par inversion de l'ordre des réactifs, c'est-à-dire par choix en chaque cas du pyrophosphate alcalin, non plus comme réactif

(1) *C. R.*, 1933, 196, 266 ; 1934, 198, 1854 ; *Bull. Soc. Chim. France* (5), 1934, 1, 1958 ; *Comm. Soc. Chim.*, Séance du 10 mai 1935.

incorporé dans le gel, mais comme réactif-goutte, des anneaux ont encore été obtenus, mais dans un domaine de diffusion moins étendu, et avec des microcristaux individuels moins perceptibles, ou même cessant d'être perceptibles.

Les anneaux des pyrophosphates insolubles considérés se distribuent à la manière des anneaux classiques de Liesegang.

(Laboratoire de Chimie Générale, Sorbonne).

N° 116. — Comparaison entre trois réactions d'addition mésoanthracénique : la synthèse diénique, la photooxydation et l'hydrogénation ; par MM. Charles DUFRAISSE, Léon VELLUZ et M^{me} Léon VELLUZ.

(2.3.1938.)

Un parallèle entre les conditions dans lesquelles se forment et se dissocient les dérivés d'addition maléiques et les photooxydes des anthracènes montre que les analogies constatées dans un travail antérieur n'ont qu'un caractère superficiel et tiennent à des coïncidences fortuites, limitées, sans doute, à la structure mésoanthracénique.

La comparaison avec les hydrures établit l'importance de la disposition « en pont » pour la dissociabilité des produits d'addition mésoanthracénique.

On décrit le dérivé d'addition de l'anhydride maléique au mésodiphénylanthracène $C_{20}H_{10}O_2$.

Nous avons relevé antérieurement (1, 2) quelques analogies entre la diènesynthèse de Diels-Alder et la photooxydation, du moins quand elles s'appliquent à la structure anthracénique. Il nous a semblé qu'une comparaison approfondie entre ces deux réactions avait sa place marquée dans notre étude générale de l'oxydabilité réversible de la matière organique, afin de savoir s'il existe quelque parenté plus profonde entre les deux phénomènes. On a complété par un rapprochement avec une troisième réaction, l'addition de l'hydrogène, choisie pour aboutir à une structure franchement différente de celle que fournissent les deux autres.

a) Les analogies entre la diènesynthèse et la photooxydation posent sur les structures endocycliques résultantes, I et II, et, nous en avons encore, sur la dissociabilité des produits formés.

Les différences les plus apparentes portent, évidemment, d'abord, sur la nature des réactifs, mais elles portent aussi sur les conditions des réactions, la lumière étant indispensable pour l'une et intervenant pas pour l'autre.

Nous avons repris les réactions d'addition diénique pour l'anthracène, le phényl-9-anthracène et le diphényl-9.10-anthracène, et les dérivés d'hydrocarbures représentant trois états bien distincts de l'activité en méso. Le philodiène utilisé a été l'anhydride maléique. Il n'y a pas d'observation à présenter sur la technique usuelle

si ce n'est, et encore la remarque n'est-elle pas nouvelle, que la facilité d'addition va nettement en décroissant de l'anthracène au diphénylanthracène. Pour ce dernier, même, le produit résultant n'avait pas encore été isolé ; on en trouvera la description plus loin (*).

Les différences sont loin d'être aussi marquées pour la photooxydation ; en outre, elles seraient plutôt de sens inverses, dans la mesure toutefois où sont permises les comparaisons de photooxydabilités (voir la discussion de ce point particulier : 2).

Il était intéressant de voir si la lumière, qui détermine la photooxydation, n'accélérait pas la diènesynthèse. D'après les essais effectués avec l'anthracène, le plus actif des trois, la lumière solaire est sans action, la faible accélération constatée pouvant être mise au compte de la légère élévation de température pendant l'insolation.

Si les analogies allaient jusqu'à une certaine similitude entre les mécanismes de réaction, on devrait constater des influences mutuelles, exercées l'un sur l'autre par les réactifs. Or, aucun indice de ce genre n'a pu être observé, pas plus dans le sens favorisant que dans le sens retardateur : l'anhydride maléique, d'une part, réagit sans être gêné par l'oxygène et, d'autre part, ne ralentit pas la fixation de l'oxygène. Par ailleurs, les deux réactifs n'ont aucune tendance à se déplacer l'un l'autre : à la lumière, l'oxygène laisse inaltéré le produit d'addition diénique et, réciproquement l'anhydride maléique ne prend la place de l'oxygène que dans la mesure où le photooxyde se dissocie spontanément.

Restaient alors à voir de près les apparentes analogies de dissociabilité. Tout d'abord, les températures de dissociation ne sont pas les mêmes pour les dérivés maléiques et les photooxydes contrairement à ce que l'on pourrait supposer si les mécanismes mobilisateurs des liaisons étaient semblables : les dérivés maléiques ne se décomposent notablement, en régénérant leurs constituants que fort au-dessus de 200°, alors que les photooxydes sont entièrement décomposés bien en dessous. Il se trouve également que les ordres de stabilité sont inverses : par exemple, les dérivés d'addition à l'anthracène sont, avec l'oxygène, le plus instable, et, avec l'anhydride maléique, le plus stable. Remarquons cependant, à ce propos, que la stabilité des dérivés d'addition maléique pourrait être moindre qu'elle ne paraît. Il ne serait pas impossible, en effet, que la dissociation commençât à des températures relativement basses, mais ne fût pas perceptible à cause de l'extrême facilité de reconstitution du produit. C'est ainsi que nous croyons pouvoir expliquer un phénomène singulier présenté par le dérivé maléique de l'anthracène : chauffés vers 250°, les cristaux de ce corps subissent une sorte de foisonnement, après quoi chacun d'eux est remplacé par une éponge de fines aiguilles enchevêtrées. La transformation ne correspond pas à une perte de solvant, car celui-ci persiste dès 150°, sans affecter la forme des cristaux ni même le point de fusion. Ce n'est probablement pas, non plus, un changement polymorphe, puisque le point de fusion ne varie pas. Nous pensons

(*) Note à la correction des épreuves. Cf. p. 1080.

qu'il s'agit là, plutôt, d'une manière de sublimation, facilitée par une dissociation intermédiaire, laquelle revient à augmenter temporairement la tension de vapeur du produit. La même explication vaudrait sans doute aussi pour les volatilités anormales, déjà signalées, de certains autres dérivés d'addition mésoanthracénique, comme pour les diphénylquinols (8), ou le photooxydiméthoxyanthracène (9). En fait, à des températures où elle a sûrement lieu, à 270° par exemple, la dissociation du maléique anthracénique ne peut être mise en évidence que dans les conditions où les deux molécules libérées peuvent être éloignées l'une de l'autre, sinon on retrouve à la fin le composé d'addition reconstitué comme si rien ne s'était passé.

De tout cet ensemble il ressort que les analogies entre la photooxydation et la diènesynthèse n'ont qu'un caractère superficiel et accidentel : elles tiennent, non pas à des relations intimes entre les deux réactions, mais à quelques coïncidences fortuites, limitées sans doute à la structure mésoanthracénique. En conséquence, dans la photooxydation des anthracènes et des naphthacènes, la molécule d'oxygène, malgré sa double liaison $O=O$, et son mode d'addition sur le diène, n'est pas à considérer comme pouvant jouer le rôle d'un philodiène : il donne une réaction spécifique, tout à fait distincte.

b) Dans l'addition diénique et dans la photooxydation, l'addendum, anhydride maléique ou oxygène, se place en pont entre deux carbones méso, ce qui entraîne une forte déformation du squelette, I, II. Nous avons étudié parallèlement le comportement d'un réactif, l'hydrogène, qui n'occasionne pas cette perturbation, III ($R=H$ ou C_6H_5).

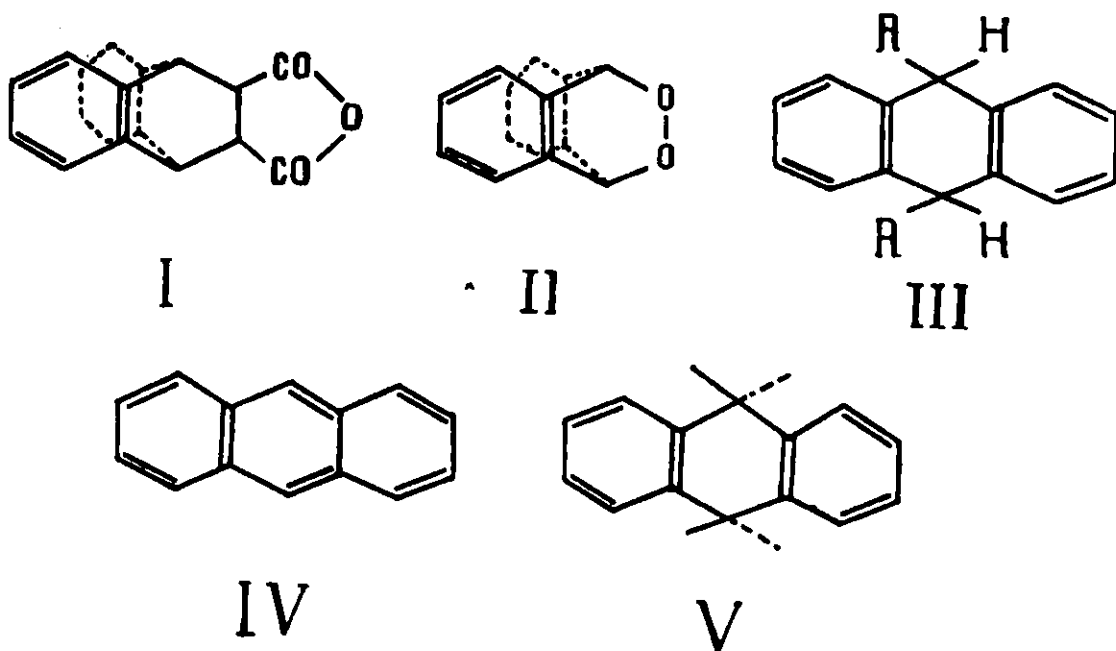
Les hydrures des trois hydrocarbures sont connus et leurs préparations, que nous avons reproduites, n'ont rien de commun avec celles du photooxyde, II, ou du maléique anthracénique, I. Par suite, c'est plutôt la tendance à la dissociation qui a retenu notre attention ; d'autant que Haller et Guyot (6) avaient signalé une certaine instabilité de l'hydrure du diphénylanthracène, fait contesté, il est vrai, par Schlenk et Bergmann (7c).

Nous avons étudié plus spécialement l'action de la chaleur sur le dihydrure de diphénylanthracène, III ($R=C_6H_5$), fondant à 208°. Chauffé à 250°, dans notre dispositif à recueillir les gaz, ce composé ne donne aucun dégagement gazeux et ne libère pas de diphénylanthracène, dont la moindre trace apparaîtrait par la fluorescence des solutions : de plus le point de fusion ne change pas. Il n'y a donc, pour cet hydrure, aucun indice d'aptitude à la dissociation, tout au moins en dessous des températures où commencerait une pyrolyse.

On a vérifié également que l'hydrogène n'était pas déplacé par l'oxygène sous l'influence de la lumière. On observe cependant, après une période d'induction, une absorption d'oxygène, particulièrement accentuée avec le dihydrure de l'anthracène. Mais, même après qu'une molécule de ce gaz a été consommée, on retrouve le produit primitif : l'oxygène s'est porté sans doute sur le solvant.

En résumé, la troisième réaction envisagée, l'hydrogénation, ne

présente d'analogie d'aucune sorte avec les deux autres. Ceci tend à prouver que la dissociabilité des produits d'addition mésoanthracénique est conditionnée par la position en pont de l'addendum entre les mésosommets : la distorsion, qui en résulte pour le squelette de l'anthracène, doit créer des tensions favorables au décrochage de la molécule étrangère, anhydride maléique ou oxygène.



Accessoirement, il faut noter que la notion banale de diradical, V, rend peu de services pour expliquer ces divers phénomènes. Certes, comme on l'avait déjà signalé dès 1892 (3), elle est le terme intermédiaire, quasi obligatoire, du passage réciproque de la structure de l'anthracène, IV, à celle des divers produits d'addition en méso, indifféremment : I, II ou III, par exemple. Mais si, en tant que tautomère distinct, le diradical, V, était une pièce essentielle du déclenchement des réactions, on ne voit pas pourquoi les trois sortes d'addition et de dissociations étudiées dans ce mémoire auraient des comportements aussi différents.

En réalité, ce qui importe plus que la problématique existence séparée du diradical, ce sont les particularités de la structure auxquelles reviennent les propriétés spéciales de la molécule prétendue génératrice de ce diradical (cf. 4 et 5).

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Dihydro-9.10-anthracène, C₁₄H₁₂.

On a préparé ce carbure selon la technique décrite par Bamberger et Lodter (10), en hydrogénant l'anthracène par le réactif Na-alcool amylique. Le rendement est de 50 0/0 en produit recristallisé dans l'alcool.

Le dihydroanthracène se présente en aiguilles incolores fondant

instantanément à 111° (bloc) (108°,5 d'après Bamberger, 10). Chauffé en tube capillaire, au bain d'acide, il fond à 107°,5. Ainsi qu'il est mentionné dans la littérature, il possède une odeur spéciale, non désagréable. Ses solutions ne sont pas fluorescentes.

Le même dihydrure, F. 111°, est obtenu, quoiqu'avec de mauvais rendements, par l'action du sodium sur l'anthracène en suspension dans l'éther anhydre, suivie d'une décomposition du composé d'addition par l'éther aqueux (méthode de Schlenk et collab., 16). Quelques essais de préparation suivant Wieland (Na + alcool, 11) n'ayant pas donné de résultat, on n'a pas insisté sur cette méthode pour en retrouver les conditions favorables, puisque le procédé Bamberger donnait satisfaction.

Le dihydro-9.10-anthracène n'est pas photooxydable. Une solution de ce carbure, à 1 p. 1000 en sulfure de carbone, a été insolée durant deux jours; on en a retiré le produit primitif, F. 111°. Cependant, la même expérience, cette fois réalisée en tubes manométriques a montré une absorption nette d'oxygène après environ 18 heures d'irradiation effective : soit 3,45 cm³ d'oxygène ($t = 23^\circ$), la théorie faisant prévoir 3,36 cm³ ($t = 0^\circ$). Le fait doit sans doute être attribué à une oxydation du solvant, catalysée par le dihydrure, car on n'a pu identifier en fin d'opération que le produit primitif. On a, en outre, comparé les quantités d'oxygène respectivement absorbées, en sulfure de carbone, par le dihydrure d'anthracène et un carbure photooxydable pris comme type, le diphenylantracène. La hauteur d'ascension du mercure, après environ 18 heures d'insolation, a été de 360 mm. Hg. pour le dihydrure, de 300 mm. Hg. — c'est-à-dire légèrement inférieure — pour le diphenylantracène. Mais les vitesses d'ascension ainsi observées ont été très différentes : par exemple, pour le dihydrure, l'ascension n'atteignait que 90 mm. Hg après 10 heures, tandis qu'elle se situait déjà pour le diphenylantracène à 270 mm. Hg.

Dihydro-9.10-phényl-9-anthracène, C₂₀H₁₈.

Deux formes de ce dihydrure, antérieurement signalées par Baeyer (15), ont été décrites plus récemment par Schlenk et Bergmann (7 a) : dihydrure α , F. 87°, obtenu par ces derniers auteurs à partir du phényl-9-anthracène préparé par réduction de la phényl-anthrone; dihydrure β , F. 123°, obtenu à partir du carbure provenant de la phénylation de l'anthrone par le réactif de Grignard.

Tenant compte de ces particularités déjà signalées, nous avons préparé le dihydrure du phénylanthracène à partir de deux échantillons du carbure : d'une part, un échantillon pratiquement incolore, F. 156°, ayant subi une purification suivant notre technique à l'acide sulfurique pour éliminer toute trace d'antraquinone (12), l'autre part, un échantillon, F. 152°, non traité à l'acide sulfurique et resté jaune malgré plusieurs recristallisations en toluène. Dans les deux cas, l'hydrogénation a été conduite par le sodium en alcool amylique.

A partir du carbure F. 156°, le dihydrure se forme avec un rendement de 80 0/0 : aiguilles incolores, F. 90° (bloc) inchangée après recristallisation dans l'alcool; ses solutions ne sont pas fluorescentes.

A partir du carbure jaune, F. 152°, souillé d'un peu d'anthraquinone, le produit brut de réaction est en aiguilles jaunes, F. 126°, donnant des solutions fluorescentes. Il s'agit, en réalité, d'un mélange de carbure et de son hydrure, d'où celui-ci peut être séparé, mais avec de mauvais rendements, par cristallisations en alcool : aiguilles incolores, F. 90° comme ci-dessus.

Nous n'avons pu, par conséquent, isoler d'autre dihydrure que celui fondant à 90°. Les traces d'anthraquinone qui peuvent souiller le phénylanthracène paraissent exercer sur sa formation une action catalytique négative. Ces expériences tendent également à faire douter de l'existence d'un deuxième dihydrure.

Le dihydro-9-phénylanthracène n'est pas photooxydable. En tube manométrique, l'absorption d'oxygène est insignifiante, même après 18 heures d'irradiation effective.

Dihydro-9.10-diphényl-9.10-anthracène, C₂₆H₂₀.

Soumis à l'hydrogénation comme ci-dessus, le diphényl-9.10-anthracène, F. 250-251°, conduit au dihydrure avec un rendement de 80 0/0 : cristaux incolores, F. (inst.) 208° (bloc), inchangée après recristallisation dans l'alcool (F. 218° d'après Haller et Guyot, 6, F. 208° d'après Schlenk et Bergmann, 7 b). A noter l'existence de deux formes cristallines par évaporation lente, en tube, d'une solution étherée : aiguilles à la partie supérieure, tables au-dessous; aiguilles et tables, ainsi que leur mélange, fondent à 208° (fusion instantanée). Les solutions de dihydrodiphénylanthracène ne sont pas fluorescentes. Toutefois ce dihydrure est fluorescent à l'état solide.

Haller et Guyot (6) avaient signalé que ce dihydrure, était instable et fournissait du diphénylanthracène par oxydation spontanée. Cependant, l'apparition de la fluorescence dans des solutions anciennes du dihydrure a été contestée par Schlenk et Bergmann (7 a). De notre côté, ce fait n'a pas été observé, non plus. En outre, le chauffage du dihydrure sous vide profond, à une température dépassant 250°, n'a dégagé aucune trace appréciable de gaz à partir de 0,40 g. de matière et n'a même pas altéré le produit, puisque la matière résultante fond à 208°, comme avant, et n'est pas fluorescente en solution.

On a encore exposé à la lumière solaire, pendant 48 heures, une solution sulfocarbonique à 1 p. 1000 du dihydrure. Après traitement usuel, le corps initial a été retrouvé.

On doit conclure de ces différents faits que le dihydrodiphénylanthracène est très stable vis-à-vis de la chaleur et de la lumière. En particulier, il n'est pas photooxydable.

(*Anhydrodicarboxy- α - β -éthylène*)-endo-9.10-dihydro-9.10-anthracène. (*Anhydrosuccinylène*-endo-9.10-dihydro-9.10-anthracène), $C_{18}H_{12}O_3$. (Dérivé d'addition maléique à l'anthracène.)

On l'obtient avec un rendement de 80 0/0 par la méthode de Ciar (13). Après recristallisation dans le dioxane, la combinaison diénique contient 0,5 mol. de solvant (théorie : 13,8 ; trouvé : 14,2), dont le départ vers 150°, sous vide, ne modifie pas le point de fusion instantanée ; 257° (bloc). Ce même produit a été obtenu en chauffant jusqu'à fusion un mélange de photooxyanthracène et d'anhydride maléique. Il a été constaté, à l'occasion de ces essais, que l'addition de l'anhydride maléique à l'anthracène s'effectuait, quoique lentement, dès la température ordinaire. Dans ce cas, l'exposition du mélange à la lumière solaire, durant 15 à 20 heures, ne modifie pas sensiblement l'allure de la combinaison. En outre, la présence du phlodène n'empêche pas la formation prévue, soit de photooxyanthracène, soit de dianthracène, lorsqu'on irradie des solutions d'anthracène respectivement en sulfure de carbone ou en benzène.

Chauffée, soit sur bloc d'or, soit sous vide, vers 240-250°, c'est-à-dire en dessous de son point de fusion, la combinaison d'anthracène et d'anhydride maléique se transforme, sans se décomposer, en un feutrage de longues aiguilles. Cette transformation singulière s'effectue sans perte de poids sensible ni changement du point de fusion. Elle ne fait apparaître ni anthracène, ni anhydride maléique. Comme il est dit dans la partie théorique, le phénomène peut être attribué à une dissociation de la molécule, puis à la recombinaison immédiate des constituants libérés.

Pour mettre en évidence la dissociation attendue, on a dû porter brusquement, en tube ouvert ou sous vide, le dérivé maléique de l'anthracène à 275°. Toutefois, même après ce traitement énergétique, qui seul permet d'identifier l'anthracène et l'anhydride maléique, on retrouve surtout sur les parois froides du tube de décomposition le produit primitif, sublimé en longues aiguilles.

(*Anhydrodicarboxy- α - β -éthylène*)-endo-9.10-dihydro-9.10-phényl-9-anthracène. (*Anhydrosuccinylène*-endo-9.10-dihydro-9.10-phényl-9-anthracène), $C_{24}H_{16}O_3$. (Dérivé d'addition maléique au phényl-9-anthracène.)

On l'obtient comme le précédent dérivé avec un rendement de 75 0/0. A noter seulement la nécessité d'un chauffage de 30' en xylène, tandis que 15' sont suffisantes pour l'anthracène.

Le produit obtenu présente la fusion instantanée à 290-291° (bloc d'or), c'est-à-dire très en dessus du point indiqué par B. Barnett et ses collaborateurs [252°] (14). Il est à noter, à ce sujet, que si la préparation ci-dessus est effectuée à partir du phénylanthracène contenant un peu d'antraquinone (F. 252°), elle conduit à un produit brut qui fond vers 260°, mais après une recristallisation

dans un excès de benzène on en sépare le même dérivé que plus haut, F. 290-291°.

La combinaison maléique du phénylanthracène sublime par chauffage. Elle ne se décompose que partiellement en ses constituants vers 250°. Cette dissociation est déjà sensible à 230°, tandis qu'à cette température elle n'est pas saisissable pour la combinaison diénique de l'anthracène.

(Anhydroadicarboxy- α - β -éthylène)-endo-9.10-dihydro-9.10-diphényl-9.10-anthracène. (Anhydrosuccinylène-endo-9.10-dihydro-9.10-diphényl-9.10-anthracène), $C_{30}H_{20}O_3$. (Dérivé d'addition maléique au diphényl-9.10-anthracène.)

On chauffe jusqu'à fusion, avec les précautions d'usage, un mélange intime de 0,5 g. de diphénylanthracène (F. 250-251°) et de 0,5 g. d'anhydride maléique. Dès le début de la fusion une coloration jaune apparaît; elle fait place à une vive couleur rouge sitôt que la masse est entièrement fondue. Après quelques secondes de chauffe et refroidissement, la masse est épuisée par un petit volume d'éther, puis de benzène. Le résidu (0,20 g. environ) est recristallisé dans le benzène bouillant (80 cm³). Après quelques heures on sépare les cristaux formés. Le rendement est de 10 0/0. Le même produit peut être préparé, par le procédé de fusion, à partir du photooxydiphénylanthracène. Par contre, si l'on opère en solution xylénique ou toluénique, c'est-à-dire à une température inférieure à celle qui libère l'oxygène du photooxyde, l'anhydride maléique ne se substitue pas au pont peroxydique. Inversement, d'ailleurs, l'insolation, en présence d'air, du dérivé maléique du diphénylanthracène dissous dans le sulfure de carbone ne conduit pas au photooxyde correspondant au carbure.

La combinaison maléique du diphényl-9.10-anthracène, que nous n'avons pas trouvée décrite (*), est en petites aiguilles incolores, F. inst. 315-317° (bloc d'or), peu solubles dans le benzène on le chloroforme, pratiquement insolubles dans l'éther, solubles à chaud dans la potasse alcoolique. Ses solutions ne sont pas fluorescentes.

Analyse. — Théorie : C 84,08; H 4,71. — Trouvé : 83,85 et 4,75.

Lorsqu'il est chauffé à 250° sous vide profond, ce dérivé maléique se décompose *totalement* en ses constituants, lesquels ont été identifiés. On a vu plus haut que, dans les mêmes conditions, la dissociation du dérivé maléique du phénylanthracène est loin

(*) *Note à la correction des épreuves :*

Ce dérivé vient d'être décrit, dans un mémoire très récent, par W. E. BACHMANN et M. C. KLOBTZEL (*J. Amer. Chem. Soc.* 1938, 60, 484). Le point de fusion signalé par ces auteurs est 249-250°, c'est-à-dire très voisin de celui du diphénylanthracène (250-251°). Nous avons trouvé 315-317°. Cet écart est dû à la dissociabilité du dérivé maléique, non gênante lorsqu'on détermine sur bloc le point de fusion *instantané*, comme nous le faisons régulièrement.

d'être totale et que celle de l'anthracène n'est pas directement saisissable.

En définitive, c'est la combinaison diénique du diphenyl-9.10-anthracène qui, obtenue avec le pins de difficulté, libère le plus aisément et de la façon la plus complète ses constituants en état pur, malgré que son point de fusion soit très élevé.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) Ch. DUFRAISSE, L. VELLUZ et M^{me} L. VELLUZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1933, 5, 600.
- (2) Ch. DUFRAISSE et H. PRIOU, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 611.
- (3) C. E. LINERABOER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1892, 14, 597.
- (4) Ch. DUFRAISSE et M. GÉRARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 2057.
- (5) Ch. DUFRAISSE, L. VELLUZ et M^{me} L. VELLUZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 602.
- (6) A. HALLER et A. GUYOT, *Bull. Soc. Chim.*, 1904, 31, 802.
- (7) W. SCHLENK et E. BEROMANN, *Ann.*, 1928, 463, a, 163 ; b, 153 ; c, 151.
- (8) Ch. DUFRAISSE et J. LE BRAS, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 1043.
- (9) Ch. DUFRAISSE et R. PRIOU, *C. R.*, 1937, 204, 129.
- (10) E. BAMBERGER et W. LODTZ, *Ber.*, 1887, 20, 3075-3076.
- (11) H. WIELAND, *Ber.*, 1912, 45, 492.
- (12) Ch. DUFRAISSE, L. VELLUZ et M^{me} L. VELLUZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 1260.
- (13) E. CLAR, *Ber.*, 1931, 64, 2194.
- (14) E. DE BARRY-BARNETT, N. F. GOODWAY, A. G. HIGGINS et C. A. LAWRENCE, *Chem. Soc.*, 1934, p. 1225.
- (15) A. BAAYER, *Ann.*, 1880, 202, 63.
- (16) W. SCHLENK, J. APPENRODT, A. MICHAEL et A. THAL, *Ber.*, 1914, 47, 479.

(Paris, Collège de France, Laboratoire de Chimie Organique.)

BIBLIOGRAPHIE

Collisions of the second kind; their role in physics and chemistry (chocs de seconde espèce; leur rôle en physique et en chimie), par E. J. B. WILLEY, vi + 150 pp., Arnold et Cie éditeurs, Londres (avec un portrait du Pr. Franck).

Table des matières : Introduction. — Excitation des spectres. — Ionisation par transfert d'électron. — Chocs de seconde espèce aux surfaces solide-gaz. — Extinction des radiations de résonance. — Réactions chimiques impliquant des chocs de seconde espèce.

Dans un choc de seconde espèce, un atome excité à un niveau donné par un choc préalable ou par absorption de lumière, tombe à un niveau inférieur sans émettre la radiation correspondante : l'énergie disponible est alors transmise soit sous forme d'énergie cinétique soit sous forme d'énergie potentielle (énergie d'excitation ou de dissociation) à la particule (électron, atome ou molécule) dont la rencontre a provoqué la transition exoénergétique.

A l'origine, pareils chocs ont été envisagés dans les systèmes atome-électron, comme phénomènes inverses de l'excitation de la raie de résonance des vapeurs monoatomiques par bombardement électronique. « L'analyse fine » de l'équilibre statistique exige en effet : « non seulement que le nombre total des particules quittant un état donné dans l'unité de temps soit, en moyenne, égal au nombre des particules atteignant ce même état pendant le même temps, mais encore que le nombre de celles qui partent par un chemin donné soit, en moyenne, égal au nombre de celles qui arrivent par le chemin inverse, ce qui exclut tout maintien cyclique de l'état d'équilibre » (Tolman, cité p. 4 du présent livre). Cet énoncé, souvent nommé « principe de réversibilité microscopique », est de plus en plus fréquemment invoqué dans l'analyse statistique des phénomènes physico-chimiques.

Dans le cas envisagé plus haut on considère que le choc d'un électron avec un atome excité peut avoir pour résultat la désactivation non luminescente de l'atome et l'accélération de l'électron, avec une probabilité égale à celle du phénomène inverse, dans lequel un électron perdrait la même énergie cinétique en excitant au même niveau un atome de l'espèce envisagée (choc de première espèce).

Franck et ses collaborateurs ont généralisé la notion de choc de seconde espèce en l'appliquant aux collisions interatomiques. Ils l'ont complétée par la règle de résonance, suivant laquelle les chocs de seconde espèce les plus probables sont ceux qui augmentent le moins l'énergie cinétique du système, c'est-à-dire ceux dans lesquels la dissipation de l'énergie est le mieux quantifiée.

Cette définition était nécessaire aux chimistes. Elle doit suffire à leur montrer que, si l'étude des chocs de seconde espèce mène d'abord à des résultats spectroscopiques, elle comporte des enseignements d'intérêt chimique plus direct en éclairant le mécanisme de certains modes d'activation, de certains transferts d'énergie. Or l'intelligence de ces phénomènes est indispensable à la compréhension profonde des réactions dont l'activation est l'étape initiale nécessaire.

Reprenons d'ailleurs la table des matières. Après l'introduction résumée ci-dessus l'auteur parle de l'excitation des spectres par chocs de seconde espèce : l'expérience était montée au Palais de la Découverte, où l'on voyait l'excitation de la raie verte du thallium par la vapeur de mercure ayant absorbé sa raie de résonance (2537 Å); on y voyait aussi la réduction de l'oxyde de tungstène au moyen d'hydrogène atomique, lui-même obtenu par choc de seconde espèce entre une molécule d'hydrogène et un atome de mercure excité par absorption de sa raie de résonance. On trouve dans ce même chapitre une élégante confirmation du fait que la recombinaison des atomes N exige la présence, au moment de la collision, d'un tiers corps stabilisant. Le chapitre suivant sur l'ionisation par choc de seconde espèce touche directement le chimiste qui se souvient du grand nombre de réactions qui s'effectuent dans les gaz ionisés, ou qui fournissent des gas ionisés (par exemple la formation et la dissociation de l'ozone). Les phénomènes ayant lieu à

l'interface solide-gaz sont d'une importance toute particulière pour le chimiste, poursuivi par les effets de paroi, qui, pour une part règlent ses réactions, la catalyse hétérogène étant soit provoquée, soit spontanée. De même, nous sommes très sensibles à l'étude de l'extinction de la fluorescence car les extincteurs sont souvent des antioxygènes : après la catalyse hétérogène, nous rencontrons la catalyse homogène. Du chapitre spécialement consacré aux réactions chimiques nous dirons seulement qu'il étudie les dissociations de O_3 , de $NOCl_3$, de N_2O ; les réactions de H_2 avec O_2 et CO ; les flammes froides des mélanges explosifs ; qu'il montre comment les chocs de seconde espèce peuvent même être étudiés dans les liquides, et qu'il aborde deux questions intéressantes, très éloignées l'une de l'autre : celle de l'activation acoustique des molécules et celle de la radiation mitogénétique.

Ainsi, même en faisant l'hypothèse — heureusement inexacte — que les chimistes sont incapables de s'intéresser à un problème purement physique, on doit leur conseiller la lecture du livre de E. J. B. Willey.

Cependant il n'appartient pas à un chimiste de critiquer ce livre au fond : le signataire en serait d'ailleurs incapable. En attendant d'un physicien un jugement de valeur, il est permis de dire que l'ouvrage est clair. Si sa lecture impose l'effort d'attention que l'on peut attendre d'un sujet abstrait et peu familier, on se trouve largement récompensé par l'aspect nouveau sous lequel se présentent des phénomènes connus, et par l'acquisition de connaissances nouvelles.

J. GUÉRON.

Les principales actions directes et indirectes de l'électrochimie à l'industrie organique moderne, par HEILMANN R. (*Rev. Chim. Ind.*, mars à juin 1936).

Rapide exposé d'ensemble des procédés de l'industrie organique qui dérivent de l'électrolyse (hydrogénations et réductions, oxydations, oxydations, halogénations) de l'électrothermie (industries des cyanures et des dérivés de l'acétylène) et de l'électrophorèse (coagulation du caoutchouc, purification des sérums, tannage accéléré). Bibliographie assez ample d'articles ou traités scientifiques et techniques, et de brevets.

J. GUÉRON.

Cours de chimie industrielle (tome V, Industries organiques), par G. DUPONT, Professeur à la Sorbonne, 1 vol. in-8°, 279 pages, Paris, Gauthier-Villars 1938.

Les étudiants de chimie appliquée seront satisfaits d'apprendre que vient de paraître le cinquième et dernier volume du cours que M. G. Dupont a rédigé à leur intention. Ils ont maintenant apprécié la méthode suivie dans l'ouvrage et caractérisée par la mise en lumière des principes généraux des procédés industriels, la coordination des techniques et, surtout en industrie organique, la pratique de ce que certains économistes désignent le nom d'intégration, c'est-à-dire la filiation à partir d'une industrie fondamentale.

En 90 pages, le chimiste non spécialisé en *matières colorantes* peut avoir une idée très nette de ce poste important de la chimie industrielle; des schémas tels que ceux représentant les principaux produits intermédiaires dérivés du benzène et du naphthalène aideront beaucoup l'étudiant à se diriger dans les multiples possibilités de la série aromatique. Ce chapitre comporte en outre un aperçu sur les *matières tannantes*.

Dans le chapitre suivant l'auteur donne quelques indications sur les *produits pharmaceutiques* les plus importants sans omettre les médicaments modernes, vitamines et hormones, ainsi que divers produits utilisables en phytopharmacie ou antiparasitaires agricoles.

La monographie suivante est consacrée aux *huiles essentielles et parfums*: extraction des essences, leurs constituants, leur composition et leurs propriétés, les parfums de synthèse.

Ancien Directeur de l'Institut du Pin à Bordeaux, M. G. Dupont donne ensuite une idée particulièrement nette de l'*industrie résinière* qu'il connaît dans ses moindres détails et de celle du *caoutchouc*, puis des *peintures et vernis*.

L'ouvrage se termine par les *produits photographiques*: photographie monochrome et photographie en couleurs.

Notre Président qui assure en outre, avec M. Locquin, la direction du *Traité de Chimie organique* du regretté feu V. Grignard, fait preuve d'une inlassable activité; sa modestie ne sera pas offensée par les vifs compliments qu'un de ses collaborateurs le prie d'agréer bien simplement.

R. D.

ERRATA

Mémoire LAUTIE, N° 83, (1938).

Page 635, 1^{re} ligne :

Lire : Nombre de neutrons, *au lieu de* : Nombre de protons.

Page 699, tableau :

Lire : 86 *au lieu de* : 85

(104) (104)

104 104

P. V. Section Nancy, communication de M. CORNUBERT, 1937, p. 218 :

Lire : Les phénomènes d'équilibre observés précédemment avec les $\alpha.\alpha'$ -dibenzylcyclohexanones F. 55 et 122 (*loc. cit.*) ont été retrouvés avec les $\alpha.\alpha'$ -di-*p*-tolylméthylcyclohexanones.....

Au lieu de : ont été retrouvés avec les $\alpha.\alpha'$ -dibenzylcyclohexanones F. 55 et 120 (*loc. cit.*) on été retrouvés avec les $\alpha.\alpha'$ -di-*p*-tolylcyclohexanones.....

DOCUMENTATION 1937, p. 568 et TABLE DES AUTEURS 1937, p. 770 :

Lire : Pajeau, *au lieu de* : Paleau.

MÉMOIRES PRÉSENTES A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 117. — Recherches sur l'inertie et l'activité chimique des gaz rares. I. Observations sur la théorie de la nullivalence. Le problème général de l'activation chimique des gaz rares; par H. DAMIANOVICH.

(5.1.1938.)

En faisant une synthèse de l'évolution et de l'état actuel du problème, l'auteur revient sur les observations qu'il a faites dès l'année 1925 sur les premiers travaux fondamentaux, qui ont pris comme point de départ de leurs recherches, l'hypothèse critiquable de l'endothermicité des combinaisons possibles des gaz rares et les travaux qui ont employé des températures élevées (incompatibles avec la stabilité des composés dont la formation peut mettre en jeu de faibles affinités) et des moyens d'activation peu appropriés. De ces expériences on n'a pas le droit (comme l'ont fait les fondateurs de la théorie de la nulivalence) de postuler l'inertie chimique absolue de l'hélium et de l'argon ni de généraliser des résultats négatifs si critiquables aux autres gaz rares avec lesquels ils n'ont pas expérimenté. Finalement l'auteur considère l'existence des « éléments chimiques sans chimie » comme une véritable « paradoxe chimique » ou une « anomalie chimique » qu'on peut éliminer en employant des moyens d'activation appropriés. Il est indispensable de continuer la révision théorique et expérimentale de cet important problème en prenant comme point de départ l'idée de l'exothermicité des combinaisons possibles et en activant les éléments par l'emploi des méthodes électrothermiques à basses pressions (évaporation cathodique).

Introduction.

Depuis la remarquable découverte des gaz rares, par Ramsay et Rayleigh, qui a marqué une époque significative dans l'histoire de la science, on n'avait pas fait jusqu'à ces derniers temps des études critiques ayant pour objet de rechercher jusqu'à quel point on pourrait accepter comme réelle et absolue l'inertie chimique de ces éléments. Comme nous le savons, les investigations théoriques et expérimentales avaient amené à la conclusion catégorique consignée dans la totalité des traités (1), que les gaz « inertes » ou « nobles » comme l'hélium, néon, argon, krypton et xénon, ne sont capables de manifester aucune affinité chimique, ni de former des composés de n'importe quelle classe (combinaisons chimiques définies, combinaisons chimiques de surface ou d'adsorption, combinaisons chimiques de coordination, combinaisons chimiques d'addition, etc.). Jamais on n'avait regardé cette inertie chimique comme une « anomalie chimique », de telle façon, que iorsque, en

certains cas, on parlait de combinaisons chimiques de ces éléments, l'idée en fut rejetée sans examen sérieux, en invoquant comme explication les mots « solution solide », « sorption » ou « occlusion » de signification scientifique peu précise et sans chercher la nature de l'union des éléments ni la cause du profond changement de ses propriétés.

Pour ces raisons, et étant donné qu'il existe des imperfections dans la plupart des recherches d'une nature si difficile, je crois qu'il est convenable de refaire un examen sommaire.

Mais comme l'objet principal est de construire et apporter les contributions positives à la solution de cet important problème, je ferai surtout un exposé des travaux que j'ai poursuivis personnellement et avec l'aide de mes collaborateurs, sans interruption pendant dix années.

I

Observations sur la théorie de la nullivalence. — Ramsay (2) et ses collaborateurs interprètent le phénomène simultané d'incandescence et du dégagement d'hélium dans certains minéraux (fergusouite, etc.) en admettant que cela peut être dû à la décomposition exothermique de combinaisons possibles de l'hélium. Comme ceci correspondait à la formation des composés endothermiques ils ont dû utiliser les méthodes générales de synthèses correspondantes. c'est-à-dire les hautes températures et les décharges silencieuses. Avec ce point de départ critiquable commence la série d'expériences que nous connaissons déjà et dont j'ai déjà fait l'étude critique dans une autre occasion. Les résultats négatifs ainsi obtenus montrent que dans ces conditions peu appropriées l'affinité ne se manifeste pas par défaut d'activation, ou que les composés formés se détruisent, mais ils laissent sans solution le problème principal qui consiste à chercher si dans d'autres conditions plus convenables, l'hélium et l'argon (les seuls gaz rares avec lesquels ils ont travaillé) se combinent avec les autres éléments. De plus, il manquait les données expérimentales nécessaires pour généraliser ces résultats négatifs aux autres gaz rares.

Les expériences de Moissan (3) sur l'action du fluor sur l'argon, avec des résultats négatifs, n'ont pas de valeur scientifique parce que cet auteur n'a pas déterminé de façon convenable la température et qu'il n'a pas vérifié non plus, si après quelque temps d'action de l'étincelle, il se produisait une diminution de volume. Il faut faire connaître les imperfections de ces expériences et des expériences précédentes, parce que dans les traités, dans les encyclopédies chimiques et dans les revues, on les présente comme preuves évidentes et définitives et la plupart des investigateurs les invoquent comme des arguments décisifs s'opposant à la possibilité des combinaisons chimiques des gaz rares.

Suivant Berthelot (4), l'hélium et l'argon se combinent avec le benzène et le sulfure de carbone, sous l'influence de l'effluve. Mais il n'est pas arrivé à vérifier ses résultats, ni à étudier les propriétés des composés qu'il supposait.

Les expériences réalisées par Strutt (5) ne font pas avancer beaucoup le problème parce que malgré les résultats négatifs de l'action de l'hélium sur le sulfure de carbone, les conditions n'étaient pas exactement comparables à celles de Berthelot. En outre, il affirme que, bien que dans le futur on arrivera à prouver la fixation de l'hélium sur le sulfure de carbone, cette réaction lui semble déjà mécanique et non chimique. On observe aussi cette tendance si peu acceptable quand cet auteur émet son opinion sur la fixation de l'hélium sur le phosphore.

Briner n'a pas pu combiner l'hélium et l'hydrogène (6) avec l'arc électrique. Fischer et ses collaborateurs (7) ont montré que l'étincelle éclatât entre divers métaux dans l'argon liquide n'a produit aucune combinaison. Lind et Bardwell (8) n'ont pas réussi à réaliser la combinaison de l'hélium avec le mercure au moyen du rayonnement du radium. Paneth et Peters (9) ne réussissent pas non plus à préparer des combinaisons d'hélium avec l'arsenic, l'antimoine, le plomb, le germanium, le sélénium et l'iode. Antropoff, Well et Fraunhofer (10) ont signalé l'existence de deux chlorures de krypton, mais ils ont rectifiés leurs premiers résultats.

L'obtention d'hydrates d'argon obtenus par Villars (11), confirmée par De Forcrand (12) et généralisée pour le krypton et le xénon, met en évidence une affinité particulière de ces gaz rares, qui donnent lieu à la formation de complexes de coordination, qui n'ont pas été isolés jusqu'à présent parce qu'ils sont instables dans les conditions ordinaires. En outre, De Forcrand soutenait sans aucune preuve, que celles-ci étaient les seules combinaisons possibles des gaz «avalents».

La presque totalité des chercheurs basent leur opinion contraire à la combinaison en prenant comme point de départ les résultats décrits, et, avec ces éléments insuffisants, donnent les bases de la théorie de la nullivalence ou «avalence», malgré l'existence des deux électrons extranucléaires de l'hélium, qui sont susceptibles d'un nouvel arrangement et par conséquent capables d'agir comme électrovalences ou comme co-valence. Et cela sans considérer, que pour la première fois dans l'histoire de la chimie se pose le cas du «paradoxe chimique» ou «anomalie chimique» des éléments chimiques sans chimie. Je considère que les résultats négatifs exceptionnels qui amenaient à la dite «anomalie chimique» eussent dû faire réfléchir un peu plus aux chercheurs afin d'appliquer toutes les ressources imaginables de l'art expérimental dans le but d'obtenir pour les gaz dits «inertes», la preuve du caractère fondamental des véritables éléments chimiques, c'est-à-dire, la capacité de combinaison.

Mais au lieu de fixer cette condition, la seule qui rende légitime l'introduction des gaz rares dans la table périodique, on les a placés de façon forcée en assignant dans tous les cas et d'une façon absolue, un zéro à la valence.

Avec cette orientation critiquable, on a obtenu un résultat négatif parce qu'étant guidé par l'idée de l'impossibilité de combinaison (que la théorie électronique n'implique pas, tout au moins dans le cas de l'hélium) la plupart des chercheurs ont réalisé des expé-

riences sans continuité ou ne les ont pas réalisées en les considérant comme inutiles. D'après tout ce que je viens d'exposer j'affirme, comme je l'ai déjà fait plusieurs fois, qu'on a besoin de faire une révision totale des recherches expérimentales et des concepts qui servent de base à la théorie de la nulivalence, aujourd'hui complètement insoutenable.

II

Le problème général de l'activation chimique des gaz rares.

En opposition à l'orientation déjà examinée, d'autres auteurs en prenant comme point de départ la théorie électronique, ont établi la possibilité d'expliquer la nature de l'inertie chimique des gaz rares, en admettant la saturation de l'affinité des atomes par les électrons (Soddy) (13), ou encore d'obtenir une modification de la structure électronique donnant l'hélium métastable (Franck) (14) et (Lenz) (15) ou des atomes anormalement chargés (Thomson) (16) et (Aston) (17). Dans l'un comme dans l'autre cas on a émis l'hypothèse que les gaz rares et surtout l'hélium, seraient chimiquement actifs. Il faut signaler ici les observations spectroscopiques de Goldstein (18) et surtout de Curtis (19) sur les molécules d'hélium et celles de Thomson et d'Aston qui expliquent l'existence de masses 5, 6, 21 et 41 en admettant la formation d'hydrures d'hélium, de néon et d'argon. Cependant on n'a pas encore pu ni isoler ni étudier les propriétés de ces composés hypothétiques.

Dans ce même ordre d'idées Boomer (20), sous la direction de Lord Rutherford, a cru pouvoir combiner l'hélium avec le tungstène et Morrison (21) a annoncé l'obtention d'un héliure gazeux radioactif, mais jusqu'à présent, on n'a pas confirmé ces résultats et on n'a pas fait l'étude des propriétés desdits composés.

Antropoff et ses collaborateurs (22) en partant de l'étude de la distribution des éléments dans le système périodique, admet la possibilité de formation des composés des gaz rares avec les halogènes (hypothèse émise aussi par F. Skaupy (23) mais les expériences ont donné jusqu'à présent des résultats négatifs.

Les études de cinétique chimique et surtout celles de dynamique chimique (24) m'ont conduit à la conclusion que moyennant ce que nous appelons variables ou paramètres d'évolution (« impulsion chimique », « puissance chimique », « vitesse d'affinité », etc.), il sera peut-être possible d'établir une comparaison dynamique et de trouver une mesure de l'inertie chimique. Pour cela et désirant aborder une partie de la longue série des recherches expérimentales systématiques nécessaires, j'ai commencé à chercher des systèmes de structure chimique aussi simple que possible afin d'éviter la complication qu'amèneraient la comparaison et l'étude de l'inertie chimique de la molécule ou des associations moléculaires dans le cas des systèmes complexes. Je parvins aussi à fixer mon attention sur le problème de l'inertie chimique des gaz monoatomiques, en particulier les gaz rares ou « inertes », comme on les

appelle en général. Au cas où l'activation chimique de ces éléments serait possible, on aurait peut-être un moyen approprié pour comparer les vitesses, les chaleurs de réaction et les affinités mises en jeu dans la formation des molécules les plus simples, et par conséquent, pour trouver les valeurs des « forces chimiques », du travail des forces chimiques dans l'unité de temps et du degré d'inertie chimique de ces éléments relativement à un élément ou système actif choisi comme unité, c'est-à-dire, la possibilité d'arriver à une dynamique chimique comparée des systèmes atomiques.

Mais étant donné que les systèmes monoatomiques tels que les gaz rares avaient toujours été considérés avec une inertie chimique absolue, je me suis décidé à chercher jusqu'à quel point on était autorisé à formuler une conclusion si catégorique.

Ces réflexions et surtout la conviction que l'inertie chimique des gaz rares pouvait être seulement une apparence ou une « anomalie chimique » capable d'être expliquée et éliminée, m'ont conduit à faire une revision théorique et expérimentale du problème, en partant de l'étude des premiers travaux de Ramsay, Rayleigh, Collie, Travers, etc.

Dans ma première communication (25) j'avais annoncé le point de départ de mes travaux, au sujet de l'action de l'hélium et du néon sur le chlore et sur d'autres éléments activés par la décharge électrique à basse pression et par les effluves à basses températures ainsi que sur l'étude de la lumière émise par des mélanges d'hélium ou d'autres « gaz inertes » avec du chlore et la série des halogènes activés par des décharges électriques.

J'avais commencé ces observations avec l'idée de révéler par une modification du spectre (« spectre de pre-combinaison » ou « spectre d'excitation chimique ») le changement des orbites électroniques (états intermédiaires dus au « champ chimique » ou « champ de force chimique » des atomes halogènes et des gaz rares.

Dans la première partie de cette étude (résumé des expériences effectuées jusqu'à 1925) j'avais remarqué que cet important problème restait sans solution parce qu'après avoir affirmé que les dits gaz rares étaient absolument dépourvus de la faculté d'entrer en réaction (éléments de valence nulle) quelques investigateurs avaient émis l'opinion contraire. Dans la deuxième partie (point de vue de la théorie électronique) après avoir fait une revue des principales opinions (surtout celle de Kossel en appui de la nulivalence) je disais : « Nous pouvons établir la conclusion que la théorie électronique (telle qu'elle a été exposée jusqu'à cette époque par les partisans de la théorie de la nulivalence des gaz rares) ne peut donner encore une explication satisfaisante de l'« inertie relative » des atomes des gaz monoatomiques et qu'il n'y a rien qui puisse s'opposer à l'idée que dans des conditions expérimentales convenables, ces éléments montrent, avec une intensité plus ou moins grande, une activité chimique. La théorie de la nulivalence a été fondée seulement sur des expériences négatives qu'il faut soumettre à une nouvelle revision. »

Dans la dernière partie (point de vue de la dynamique chimique) j'avais remarqué qu'en prenant comme point de départ l'hypothèse

de l'endothermicité des combinaisons possibles de l'hélium et de l'argon, on avait employé dans la presque totalité des cas des températures très hautes, incompatibles avec l'existence des composés instables. Mais comme après les études sur le caractère atomique de la dynamique chimique des systèmes gazeux (Briner) on a déduit qu'à partir des atomes tous les composés sont exothermiques, j'ai émis l'idée que les combinaisons d'hélium avec les métaux convenablement activés devaient aussi être exothermiques, et que la production doit en être facilitée en employant de basses températures. J'étais aussi arrivé à la conclusion que dans le cas particulier du chlore, il fallait aider la libération des atomes de cet élément en employant des catalyseurs convenables (platine finement divisé) et des agents physiques comme la lumière ultra-violette, les décharges silencieuses, les radiations du radium, etc. J'avais considéré aussi la possibilité que l'hélium pouvait agir de façon mono et bi-valente.

Quand cette note était sous presse, j'ai pris connaissance des expériences annoncées par Boomer (He avec Hg, I, S, P) et par Manley (He avec Hg).

Après quelques essais avec le système chlore-hélium j'ai été obligé de mettre de côté pour le moment ces recherches par suite du manque de certains éléments de travail. Mais j'ai fait les premiers pas avec le système platine-hélium, en suivant l'orientation déjà signalée et en employant des décharges électriques à basse pression pour activer l'hélium et le métal des électrodes et avec refroidissement des parois du tube pour faciliter la condensation du dépôt d'hélium-platine et pour éviter sa décomposition. C'est-à-dire, en procédant d'une façon analogue à celle employée avec d'autres éléments. Ceci se trouve justifié dans l'état actuel de la chimie où la règle générale est que toute réaction chimique doit être précédée d'une activation des atomes ou des molécules et qu'il faut aider les réactions exothermiques par un abaissement approprié de température.

En même temps je faisais une étude plus détaillée (1) des travaux apparus depuis la découverte des gaz rares. Je n'entre pas dans le détail du contenu de ce mémoire, mais je dirai seulement qu'elle comprend trois parties : 1° Existe-t-il des composés d'hélium dans la nature? Etat de l'hélium et de l'argon dans les minéraux radioactifs et non radioactifs; 2° Etude critique des recherches sur la combinaison chimique possible des gaz rares; 3° Examen de quelques propriétés des gaz rares qu'on peut invoquer à l'appui de l'activité chimique.

Je déduis de cette étude les conclusions suivantes : 1° que les expériences négatives manquent de valeur démonstrative et qu'elles doivent être soumises à une nouvelle révision; 2° qu'on doit rejeter la théorie électronique de la nullivalence fondée sur ces expériences; 3° que quelques observations permettent d'établir la possibilité de combinaison de gaz rares dans des conditions appropriées; 4° qu'on peut aussi supposer l'existence des composés des gaz rares dans la nature.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H. DAMIANOVICH, *An. Ass. Quim. Arg.*, 1925, 13, 243; 1926, 1927, 14, 76 et suivants. — J. W. MELLOR, A compressive treatise on inorganic and theoretical chemistry. Inert gases, 1927. — R. J. MEYER, *Gmelins Handbuch. der Anorganischen Chemie. Edelgase*, 1926. — P. PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, XII, Gaz rares, 1934. — E. RABINOWITSCH, *Anorganische Chemie, Edelgase* 1928.
- (2) RAYLEIGH et RAMSAY, *Proc. Roy. Soc.*, 1895, (A) 57, 265-296; *Chem. New.*, 1894, p. 70-87; 1895, p. 72-51; *Phil. Trans.*, 186-A-187.
- (3) H. MOISSAN, *Proc. Roy. Soc.*, 1895, 60, 120-121.
- (4) M. BERTHELOT, *C. R.*, 1895, 120, 238, 521, 581, 662, 797, 1386; *C. R.*, 1897, 124, 113; *Ann. Chim. Phys.*, 1897, 11, 15; 1896, 7, 5.
- (5) STRUTT, *Proc. Roy. Soc.*, 1912, (A) 87, 381, 384.
- (6) BRINER, *J. Chim. Phys.*, 1921, 19, 9.
- (7) FISCHER et collaborateurs, *Ber.*, 1908, 41, 3902-4449; 1909, 42, 527; 1910, 43, 1452. Voir aussi citation bibliographique n° 1.
- (8) LIND et BARDWELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1926, 48, 1575.
- (9) PANETH et PETERS, *Z. Phys. Chem.*, 1928, 1-5, 253.
- (10) ANTROPOFF, WEILL et FRAUENHOFF, *Naturwiss.*, 1932, 20, 688-689
ANTROPOFF, FRAUENHOFF et KRUGER, *Naturwiss.*, 1933, 21, 315.
- (11) VILLARS, *C. R.*, 1896, 123, 377.
- (12) DE FORCEAND, *C. R.*, 1923, 176, 355; *C. R.*, 1925, 181, 15. Voir aussi BARTHEL, *Bull. Soc. Chim. France* (Sec. Strasbourg, Mulhouse, séance du 28 janv. 1928).
- (13) SODDY, La chimie des éléments radioactifs, 1915, p. 166.
- (14) FRANCK et KNIPPING, *Phys. Zeit.*, 1919, 20, 481; FRANCK, *Z. fur Phys.*, 1920, 54, 320.
- (15) LENZ. Voir SOMMERFELD. La constitution de l'atome et les raies spectrales, 1923, p. 528.
- (16) J. THOMSON, Conférence, Royal Institution, Janvier 1913.
- (17) F. W. ASTON, *Les isotopes*, 1923, p. 37.
- (18) GOLDSTEIN, *Phys. Z.*, 1913-1914, 6, 24.
- (19) CURTIS, *Proc. Roy. Soc.*, 1922, (A) 150, 38-64; *Proc. Roy. Soc.*, 1925, 108, 513.
- (20) E. H. BOOMER, *Proc. Roy. Soc.*, 1925, (A) 109, 198, 205.
- (21) D. H. MORRISON, *Nature*, 1927, 120, 224; *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 1928, 24, 268.
- (22) ANTROPOFF, *Z. angew. Chem.*, 1924, 37, 217.
- (23) F. SKAUPY, *Z. Phys.*, 1920, 3, 408, 11.
- (24) H. DAMIANOVICH, *An. Soc. Quim. Arg.*, 1914, 1, 239; *An. Soc. Cient Arg.*, 1917, 84, 105; Congreso de Quimica, Buenos-Aires, 1919 et Primero Internacional Sudamericano, 1924; Curso intensivo de fisico-quimica, 1927; Public. Fac. Cien. Exac. Fis. y Nat., 1929; *Rev. Intern. Chim. Phys.*, Paris, Oct. 1928.
- (25) H. DAMIANOVICH, Acad. de Cien Exac. Fis. y Nat. Buenos-Aires, Abril 1925, à l'occasion de la réception de M. Albert Einstein comme académicien honoraire. Voir aussi la citation bibliographique n° 1.

Instituto de Investigaciones Científicas y Tecnológicas
 Facultad de Química Industrial y Agrícola
 Universidad Nacional del Litoral Santa Fe, Argentina

N° 118. — Recherches sur l'inertie et l'activité chimique des gaz rares. II. Obtention des composés stables par l'action de l'hélium sur le platine, activé par évaporation cathodique ; par H. DAMIANOVICH.

(5.1.1938.)

L'auteur, après avoir remarqué que jusqu'à l'année 1928 il n'existaient que très peu de déterminations qualitatives ou seulement des résultats négatifs incertains, sur la question très importante de l'action de l'hélium sur le platine, démontre que cela se doit au fait que pour activer ces éléments on a employé des températures très élevées, qui sont incompatibles avec la stabilité des combinaisons de ce type, dans lesquelles interviennent de faibles affinités (comme dans le cas général des combinaisons des éléments de la famille du platine). L'auteur prend comme point de départ l'idée directrice opposée, c'est-à-dire, il admet la formation des combinaisons exothermiques à partir des particules activées (ions, atomes métastables, etc.) et du concept fondamental que tout « élément chimique » doit posséder une capacité de combinaison. Comme résultats de ses recherches sur l'action de l'hélium sur le platine activées par pulvérisation cathodique (activation chimio-cathodique ou activation chimique par roie électrothermique à basse pression et protection des composés formés par refroidissement) il démontre qu'il y a formation de combinaisons chimiques stables, caractérisées par des températures de décomposition déterminées et avec des variations très grandes de la densité et des autres propriétés.

L'existence des températures définies de décomposition endothermique des composés hélium-platine et les premières preuves de l'action sélective et de saturation du Pt par He, doivent être considérées comme des confirmations expérimentales des conclusions déjà émises à la Réunion Internationale de Chimie Physique (octobre 1928) et comme argument contraire à l'hypothèse des actions mécaniques et physiques communes du type de l'évaporation.

Sur ce problème important relatif à l'action chimique possible de l'hélium sur le platine, il existe bien peu de déterminations et seulement d'ordre qualitatif, et elles ont amené à des résultats négatifs ou incertains.

W. Ramsay et J. N. Collie (1) en prenant comme point de départ l'hypothèse de l'endothermicité des combinaisons possibles des gaz rares que nous avons rejetée (2), essaient l'emploi des hautes températures pour activer les éléments hélium et platine et pour obtenir quelques composés hélium-platine. Mais les résultats furent complètement négatifs parce que ces auteurs ont chauffé fortement (rouge vif) aussi les parois où se déposaient les composés formés. Dans un autre travail Ramsay et Travers (3), du fait que l'hélium ne passe pas à travers le platine, le palladium et le fer chauffés au rouge, ont conclu que cela constitue une preuve de l'inertie chimique de cet élément, parce qu'il n'a pas donné la combinaison chimique avec le platine nécessaire pour produire la pénétration à travers ce métal. Cette conclusion est inacceptable

parce que la température étant très élevée peut détruire la combinaison possible du platine et si, en réalité, la perméabilité est due à la formation des combinaisons de gaz avec le métal (ce qui est très discutable) on doit atteindre le résultat négatif observé (non pas par absence de réaction, mais par la décomposition du produit). Seulement nous pouvons admettre que les éléments comme l'oxygène, le soufre, le silicium, le phosphore, etc. peuvent former des combinaisons relativement stables avec le platine et le traverser après longue attaque et diffusion des combinaisons. Mais un résultat positif peut être la preuve d'une diffusion solide ou diffusion de la solution solide de l'élément des couches externes à travers le platine, jusqu'à la dernière couche intérieure.

Travers (4) en vue de soumettre au contrôle expérimental l'hypothèse de Runge et Paschen sur l'existence de deux constituants l'hélium, soumet ces gaz à la décharge électrique sous la pression de 3 mm. avec électrodes de platine, et il constate l'absorption observée pour la première fois par Normand Lokyer (5) en examinant le spectre de ce gaz. En outre, incidemment, il décrit l'aspect du platine ainsi déposé, qui paraît noir et non métallique, mais qui, une fois chauffé, reprend l'aspect du platine ordinaire. phénomène analogue à celui observé avec le noir de platine. L'auteur fait la réserve qu'il emploie le terme absorption dans son sens général, sans qu'il soit possible d'assurer s'il s'agit d'une simple occlusion ou non.

Gmelin, Kraut et Friedheim (6) en s'occupant dans leur ouvrage des expériences de Friedlander et Kayser (qui croient avoir combiné le platine avec l'hélium et l'argon sous l'action des décharges électriques) affirment que dans ce cas il s'agit d'une absorption, le gaz absorbé se dégageant par chauffage. Dans une autre occasion (7) nous avons affirmé que cette conclusion catégorique est inacceptable car il n'existaient pas d'expériences décisives à ce sujet, et Travers, lui-même, cité par eux, ne se prononce en aucun sens en décrivant ce phénomène.

Enfin Ramsay (8), après avoir affirmé que la quantité d'hélium absorbée par le platine est extrêmement petite et que le gaz se dégage sans modification lorsqu'on chauffe le produit, doute qu'il s'agisse d'une combinaison. Ce doute n'est pas fondé parce qu'on pouvait penser à cette époque qu'il s'agissait de petites quantités de composé par rapport à la masse totale du platine des électrodes, mais avec une grande quantité de gaz par unité de poids du métal actif combiné, comme je l'avais démontré dès l'année 1928, en analysant le produit déposé sur les parois froides après volatilisation et activation chimio-cathodique du platine et de l'hélium. De plus, le fait que l'hélium se dégage sans modification sous l'action de la chaleur, pouvait être invoqué déjà à cette époque, comme une preuve que cet élément était engagé sous forme de combinaison avec le platine. C'est-à-dire, comme dans le cas de décomposition des hydrures, oxydes, nitrures, etc.

On voit donc, par tout ce qui a été exposé, que jusqu'à l'année 1928, date de ma première communication (9), il n'existait pas un examen soigné de l'action chimique de l'hélium sur le platine à tel point

que l'on ne pouvait rien affirmer relativement à la nature des produits formés, ni aux conditions les plus favorables pour produire le phénomène de synthèse et décomposition, ni aux proportions dans lesquelles se combinent les deux éléments.

Je ferai ensuite un exposé des résultats obtenus depuis les premières expériences qui démontrent d'une façon générale une activité chimique entre l'hélium et le platine, jusqu'aux dernières études systématiques des propriétés des composés hélium-platine, qui vérifient d'une façon très satisfaisante la dite conclusion.

Première série d'expériences. — L'obtention d'un produit hélium-platine stable avec des propriétés générales différentes de celles des éléments constitutants donne une base expérimentale à l'hypothèse de la formation d'un composé d'hélium et de l'activité chimique de l'hélium.

La technique expérimentale est la suivante, elle s'appuie sur : a) l'activation thermo-électrique du métal en présence du gaz à basse pression, activé aussi par l'action simultanée de la décharge électrique et de la surface du métal volatilisé ; b) sur la condensation à basse température du dispersoïde constitué par l'association métal-gaz. On arrive de cette façon à la solution du problème qu'on n'avait pas résolu jusqu'à présent avec les gaz rares : activation efficace des éléments et obtention des composés stables et en quantité suffisante pour faire l'étude systématique de ces principales propriétés.

La figure 1 montre les parties essentielles de l'appareil employé

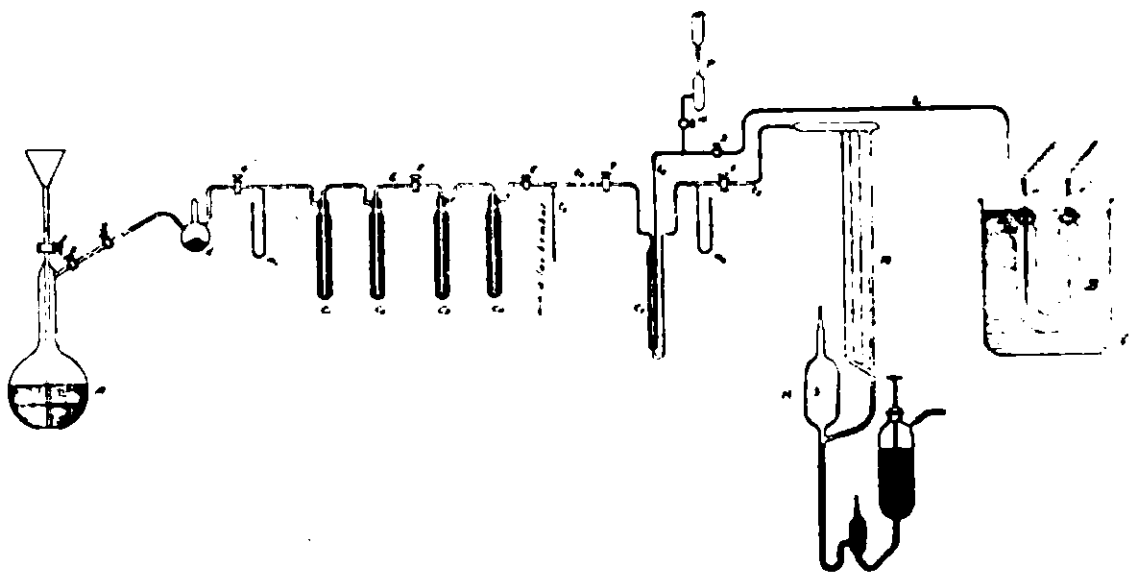


Fig. 1.

Appareil pour l'obtention des composés stables hélium-platine au moyen de l'activation chimio-cathodique.

- A : Ballon contenant l'hélium à 930, 0.
 C₁...C₄ : Tubes à charbon de noix de coco pour la purification de l'hélium au moyen de l'air liquide.
 B : Tube de décharge avec des électrodes de platine.
 V : Bain réfrigérant.
 C₃ : Tube à charbon pour arrêter, au moyen de l'air liquide, les vapeurs de Hg.
 P : Tube de décharge pour l'examen spectroscopique de l'hélium.
 M : Micromanomètre avec quatre échelles.

pour l'obtention des composés hélium-platine qui se déposent sur les parois refroidies du tube U sous la forme de lames minces de couleur brun gris par transparence et de petites écailles qui se détachent du verre quand le dépôt est abondant (lames de plusieurs microns).

L'analyse et l'étude de la décomposition thermique du produit se fait au moyen des appareils représentés par les figures 2 et 3.



Fig. 2.

Tube de décharge de quartz pour l'obtention des composés hélium-platine et pour l'étude de sa décomposition thermique.

A : Partie élargie et électrodes de platine.

I à R : Supports démontables et système de réfrigération.

Une fois la fixation de l'hélium par le platine produite de façon indiscutable, j'ai pu obtenir quelques milligrammes d'un produit renfermant de grandes quantités d'hélium et ayant des propriétés nettement différentes de celles du platine.

Par l'examen général des courbes d'élimination de l'hélium par chauffage à différentes températures j'ai pu confirmer ma prévision du caractère endothermique de la décomposition (augmentation de la décomposition par élévation de température), c'est-à-dire, la production d'une combinaison exothermique. J'ai démontré aussi que le changement des propriétés du platine et du composé était intimement lié à la fixation et à l'élimination de l'hélium et que la plus grande partie du produit se décompose dans de petits intervalles de température (température fixe de décomposition (*fig. 4*). (Voir p. 1097).

Ces résultats constituent les premières données expérimentales favorables à l'idée de l'existence d'une action chimique, et contraire à l'hypothèse d'une action purement mécanique ou physique commune (condensation, vaporisation, adhésion mécanique, etc.).

Fig 3

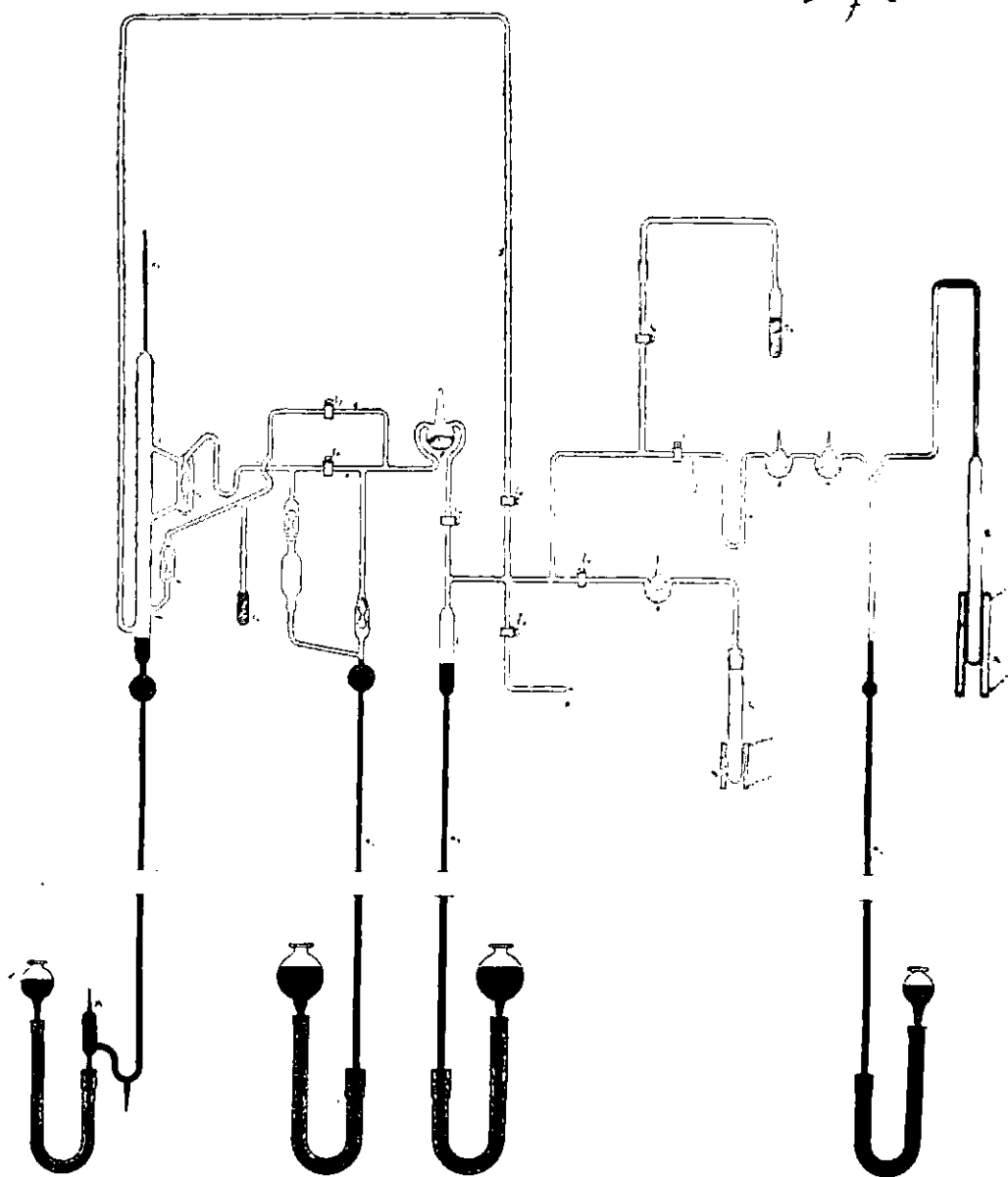


Fig. 3.

Appareil pour le dosage de l'hélium et pour l'étude de la décomposition thermique des composés hélium-métal.

V, c_2, C_3 : Voluménomètre et capillaire de la partie contenant des valves, tubes à charbon, etc, pour la circulation et purification successives de l'hélium.

T_1, T_2, H_1, H_2 : Tubes de quartz et fourneaux à résistances pour le chauffage des composés.

R_1 : Pompe pour l'extraction de l'hélium après son mélange avec l'oxygène préparé en T_3 .
 R_2, E : Tube barométrique et eudiomètre.

Deuxième série d'expériences.

PREMIÈRE PARTIE. — *L'existence d'une température définie de décomposition endothermique du composé hélium-platine et les premières preuves de l'action sélective et de « saturation » du platine par l'hélium, doivent être considérées comme une première confirmation expérimentale des conclusions précédentes et comme un argument contraire à l'hypothèse d'action mécaniques et physiques communes.*

Les résultats de la première série qui constituent déjà une solide base expérimentale à l'appui de la conclusion d'une action chimique entre l'hélium et le platine, ont été complétés par les autres données numériques issues des expériences déjà réalisées (mais qui n'avaient pas encore été exposées) et avec des nouvelles expériences destinées à approfondir l'étude systématique des propriétés principales du composé hélium-platine (10).

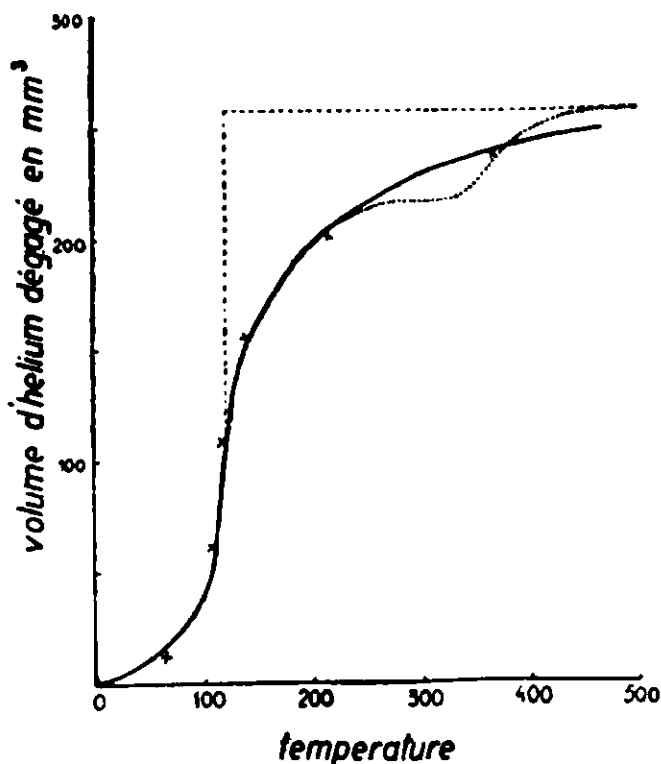


Fig. 4.

Courbe de décomposition thermique du composé hélium-platine.

La partie ascendante prolongée par la ligne à points correspond au cas de la décomposition d'un seul composé de température définie de décomposition à 100° environ. La ligne horizontale de points donne, par son contact avec la courbe, la température de décomposition totale des composés (plus de 400°). La petite courbe de points représente la décomposition thermique d'autres composés (> 300°).

Pendant la préparation du HePt il se produit toujours un curieux phénomène quand la pression atteint une valeur très petite (0,5 au 0,7 mm.). On a pu observer une désagrégation des bords du dépôt, de petites étincelles jaunes d'hélium et une projection des particules qui se dirigent vers la cathode quand celle-ci est voisine du dépôt (aidées peut-être par l'attraction électro-statique). Une fois ce phénomène commencé il continue presque sans interruption comme s'il était une déflagration, jusqu'à ce qu'il reste très peu de dépôt adhérent et celui-ci montre une structure polyédrique ou cellulaire. Cette structure cellulaire peut être observée aussi dans les microphotographies prises avec le microscope à la lumière ultra-violette d'un dépôt de HePt obtenu sur un disque de quartz.

La découverte de ce phénomène m'a suggéré l'idée que le composé HePt aurait une décomposition presque explosive à des tem-

pératures relativement basses et m'a conduit à trouver une température définie de décomposition.

Avec la technique déjà décrite on obtient dans chacune des expériences réalisées environ 2 centigrammes du produit qui reste adhérent aux parois du tube de décharge. A des températures comprises entre 30° et 370° on a maintenu constante la température pendant le temps qu'il faut pour arriver à une vitesse minima de décomposition d'un millimètre cube par heure environ.

Nous avons chauffé (*) le produit pendant 7 jours dans la première expérience et 5 jours dans la deuxième et nous avons construit les courbes avec 97 points pour un total de 266 mesures dans la première expérience et avec 75 points pour un total de 120 mesures dans la deuxième. Le caractère général des courbes est le même, mais on peut voir une plus grande régularité dans la courbe, qui correspond à la deuxième expérience dans laquelle on a chauffé un temps plus long à des températures voisines du plus grand pourcentage de dégagement d'hélium. Dans cette deuxième expérience on observe un maximum de la relation $\frac{\Delta V}{\Delta T}$ entre 100° et 115°. Dans la première expérience ce maximum correspond à une température supérieure, parce qu'on a passé 99° jusqu'à 124° d'une façon très rapide. Dans les deux expériences l'élimination totale se produit au-dessus de 400°, et jusqu'à 370° environ 90-95 0/0 de l'hélium fixé s'éliminent.

Tout cela démontre avec une grande netteté : 1° qu'il existe une température définie de décomposition ; 2° que la décomposition du composé HePt est endothermique (augmentation de l'élimination d'hélium par élévation de température) ce qui correspond par conséquent à une combinaison exothermique.

On s'explique alors que les chercheurs qui ont travaillé à des températures très hautes (prenant comme base l'hypothèse des décompositions exothermiques et des combinaisons endothermiques) n'aient pas obtenu le composé HePt parce qu'à ces températures sa décomposition est presque totale.

La forme des courbes est tout à fait analogue à celles qui représentent la décomposition endothermique irréversible des systèmes chimiques hétérogènes et à celles qui expriment l'élimination de l'hélium dans les minéraux en fonction de la température (*fig. 4*).

En outre, l'examen de ces courbes, le changement brusque du phénomène au-dessus de 130°-150° et l'existence de 5 au 10 0/0 sans décomposition à des températures supérieures à 360° m'ont conduit à admettre comme très probable : a) que si on maintenait le composé (après une rapide élévation de température jusqu'à 80°-90°) plus longtemps à des basses températures et surtout à celles plus voisines au maximum de $\frac{\Delta V}{\Delta T}$ (entre 80° et 115°) on arriverait à accentuer le dégagement correspondant à la partie moyenne ascendante de la courbe, c'est-à-dire, une augmentation

(*) Avec la collaboration de mes élèves Marcelo DELLEPIANE et Fre-

du pourcentage dans le point d'inflexion de la courbe, $V = f(T)$ et une diminution de la température correspondante au maximum (température de décomposition $< 115^\circ$); *b*) qu'il intervenait dans ce phénomène complexe diverses catégories d'associations dont la destruction demanderait différentes quantités d'énergie.

Les conclusions relatives à l'endothermicité de la décomposition du composé HePt et à l'existence d'une température définie de décomposition ont été de nouveau confirmées par l'expérience. Les hypothèses (*a*) et (*b*) ont reçu aussi une preuve expérimentale décisive. Sur ces questions je reviendrai plus loin.

Pendant l'étude du phénomène de décomposition thermique en fonction du temps j'ai trouvé des faibles valeurs de vitesse au commencement et à la fin d'un maximum (isothermique de 82°) (*fig. 5*) comme dans le cas de la décomposition endothermique autocatalytique irréversible des systèmes chimiques hétérogènes de différentes catégories (le platine serait dans ce cas le catalyseur du composé ou complexe Pt_2He_9). On pourrait admettre pour expliquer cette « inertie initiale » suivie d'accélération positive, des transformations successives ou l'influence des variations de surface de la phase solide micro-hétérogène pendant la décomposition. Mais comme ce processus a lieu à basse température (82°) par rapport à celle signalée précédemment (130° - 150°) il est difficile d'admettre des transformations successives. Il est aussi peu probable qu'il y ait une augmentation sensible de surface puisque la décomposition a lieu dans le produit adhérent constamment aux parois du tube sans qu'on puisse noter aucune désagrégation du composé.

Afin de chercher si l'action de l'hélium sur le platine avait un caractère sélectif comme dans le cas général des réactions chimiques, j'ai réalisé des expériences avec le xénon (*) dans de pareilles conditions. Le xénon produit une volatilisation beaucoup plus grande du platine avec une fixation beaucoup plus petite et une stabilité moindre du complexe formé. Après 7 h. et 40 min., le platine a fixé 213 mm^3 , tandis que la fixation de l'hélium était de 372 mm^3 dans 90 min. (*fig. 5*).

Cette énergie de fixation ou affinité du platine, plus petite dans le cas du xénon que dans le cas de l'hélium, s'observe bien dans l'isothermique de décomposition qui a le même aspect de décomposition endothermique autocatalytique et montre une température de décomposition plus basse. Pendant 100 h. il s'est décomposé environ 50 0/0 du produit PtXe à 80° et seulement le 18 0/0 de HePt. On pourrait assurer dès ce moment que le composé PtXe a aussi une température définie de décomposition à 80° environ et différente de celle du composé HePt.

Ces expériences ont une grande importance parce qu'elles montrent : *a*) que l'action de l'hélium et du xénon sur le platine a un caractère sélectif parce qu'elle se réalise avec une énergie différente qui donne lieu à la formation de composés différents en ce

(*) Je remercie M. LEPAPE de m'avoir fourni le xénon pur pour ces expériences.

qui concerne sa stabilité et ses propriétés générales; b) que l'hypothèse d'une condensation physique commune est insoutenable, parce que ces phénomènes sont réversibles, qu'ils ne produisent aucun changement dans les propriétés du platine (ni d'aucun autre solide) et qu'ils auraient lieu avec une plus grande facilité dans le cas du xénon que dans le cas de l'hélium, ce qui est contraire à l'expérience.

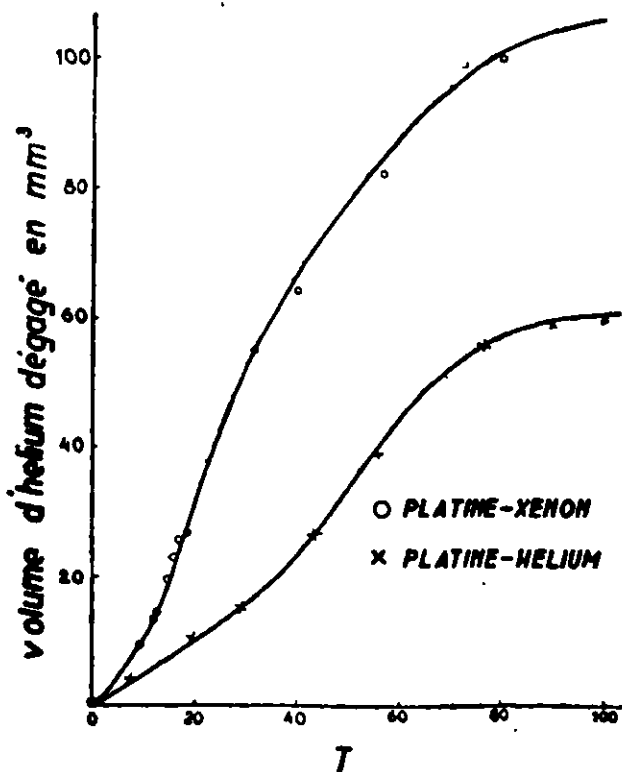


Fig. 5.

Courbes de décomposition des composés HePt et XPt en fonction du temps (isothermique de 82°).

Dans le travail mentionné (10) en discutant ces résultats je montre qu'ils ne peuvent être expliqués ni par l'hypothèse des « occlusions », ni par l'hypothèse des « solutions solides » ou des « absorptions ». En effet, par le mot « occlusion » on indique seulement qu'un gaz disparaît dans un solide (métal, etc.) et on ne donne pas la moindre idée de la nature de l'union entre les éléments du système et on n'explique pas le changement fondamental des propriétés ni les variations énergétiques quand ces éléments s'associent. En outre, après avoir été appliqué d'une façon inacceptable et sans un examen rigoureux pour désigner des phénomènes de nature très différente et incertaine, il a été rejeté même dans l'interprétation du phénomène pour lequel Graham l'applique pour la première fois en 1860. Ce dernier échec de l'hypothèse de l'occlusion est dû au fait qu'on a pas pu démontrer que le phénomène principal ne dépend pas d'un changement physique commun, mais de la formation d'un hydrure de palladium associé à un excès de métal.

Les hypothèses de solutions solides et d'absorptions ne satisfont

pas non pins parce qu'elles ne peuvent expliquer ni l'irréversibilité du phénomène en question, ni le changement fondamental des propriétés du système. On ne peut pas accepter non plus l'hypothèse d'une condensation physique commune, pour les raisons données quand nous avons fait la comparaison des systèmes HePt et PtXe.

Mais si nous admettons comme très probable la production de combinaisons chimiques d'absorption (ou combinaisons chimiques de surfaces comme les appelle aujourd'hui Langmuir) pareilles aux combinaisons chimiques de coordination et aussi aux combinaisons chimiques définies de type ordinaire (héliures, par exemple) le problème se simplifie et l'interprétation devient plus claire. Dans un cas comme dans l'autre, on faisait intervenir l'affinité chimique, étant donnée que la plupart des chercheurs modernes sont arrivés à la vérification de l'identité des deux types de réactions chimiques (Langmuir, Hardy, Rideal, Taylor et Armstrong).

En résumé, dans ce travail on a la première confirmation expérimentale de l'activité chimique de l'hélium et de la formation d'un composé chimique stable entre le platine et l'hélium,

Eu même temps ce travail m'a suggéré un nouveau plan de recherches afin d'ajouter d'autres confirmations à cette conclusion. On peut déjà signaler la nécessité : a) de vérifier la température de décomposition qui peut se trouver un peu au-dessous de 100°; b) de chercher s'il existe d'autres associations ou combinaisons; c) de comparer les systèmes HePt, OPt, NPt, HPt, etc.; d) d'établir d'une façon plus complète le type de combinaison chimique à laquelle appartient le HePt.

DEUXIÈME PARTIE.

L'obtention d'une quantité plus grande du produit HePt, permet la comparaison avec les systèmes OPt, NPt, HPt, la confirmation du caractère sélectif et la deuxième preuve expérimentale des conclusions qu'établissent la formation effective, au moins, d'un composé HePt et l'activité chimique de l'hélium.

En vue d'établir la comparaison des caractéristiques de l'action de l'hélium, oxygène, azote, et hydrogène sur le platine dans des conditions analogues et aussi la comparaison des propriétés des composés formés, j'ai commencé dès 1930 dans l'*Instituto de Investigaciones Científicas y Tecnológicas*, une série de recherches systématiques, avec la collaboration de MM. Jose Piazza, Guillerma Berraz y Carlos Christen.

En généralisant les méthodes d'activation basées sur l'évaporation cathodique et appliquées pour la première fois au système HePt, nous avons réussi à obtenir des quantités suffisantes des différents produits, ce qui nous a permis d'arriver aux résultats suivants (11) : 1° les caractéristiques du processus de fixation (vitesse et quantité de gaz fixé par unité de poids du métal) des gaz He, O, N, par le Pt, la stabilité et les propriétés générales

(aspect physique, coloration, densité, solubilité dans l'eau régale) des produits formés sont nettement différents; 2° le caractère sélectif spécifique, se confirme avec l'étude de l'action de l'hydrogène sur le platine et l'examen du produit formé, qui est du platine métallique linéairement divisé, avec des propriétés nettement différentes des composés HePt, OPt et NPt; 3° ces résultats constituent une deuxième confirmation expérimentale de la formation effective d'un composé HePt (analogue aux composés OPt et NPt en ce qui concerne sa formation) et de l'affinité chimique de l'hélium. Ces résultats sont en désaccord avec l'hypothèse des actions mécaniques et physiques communes (condensation, adhésion, etc.) que ne provoquent pas cette action sélective ni la formation des composés, ni le changement fondamental des propriétés.

Les conclusions précédentes ont été confirmées et amplifiées par les investigations systématiques successives, dont je parlerai un peu plus loin.

TROISIÈME PARTIE.

Au moyen d'une autre technique on confirme l'existence d'une température définie de décomposition de 90°-95° et on démontre la production d'un autre composé PtHe avec température de décomposition de 310°.

Ceci, qui venait à constituer une nouvelle vérification de l'existence de la déflagration et de la décomposition tumultueuse, nous a conduit à obtenir une quantité plus grande du composé HePt pour étudier avec plus de détail les isothermes de décomposition à des températures comprises entre 80° et 400° et l'élimination de l'hélium à très hautes températures.

Le Dr J. Piazza, avec une technique originale (12) après avoir démontré que le dégagement de l'hélium était très faible à 72° pendant 1 h. 30', trouve qu'à 87° elle est un peu appréciable ce qui indique qu'on était près de la température d'une franche décomposition. Ceci a été confirmé dans un autre essai avec une quantité plus grande du produit (0,0585 g.) pour réduire les erreurs à un minimum. On a obtenu de cette façon une température de décomposition de 91° avec une vitesse très accentuée. La décomposition qu'on obtient à 117° après un chauffage de 400 minutes à 91° a été très faible. Cette température de décomposition fixe tombe dans les limites obtenues précédemment. En outre, elle est caractéristique et spécifique du composé PtHe puisque dans cette même série d'expériences il a été démontré que le composé PtN se décompose de façon nette seulement à 97° et que le composé PtO ne semble pas commencer à se décomposer, pas même au-dessus de 200°. Il a été aussi confirmé dans le cas de HePt comme dans celui du NPt (dont les courbes de décomposition en fonction du temps sont analogues) l'existence d'une période d'inertie initiale suivie d'accélération positive et de l'augmentation de vitesse avec la concentration des composés dans la phase solide.

Etant donné l'importance de ces résultats qui prouvent l'exis-

tence des composés métalliques de l'hélium, nous nous sommes décidés à faire une étude comparative de la décomposition thermique des systèmes HePt, OPt, NPt, à des températures comprises entre 90° et 600°.

Dans la première série d'expériences (13) on obtient les résultats suivants : 1° après l'élimination de l'hélium qui correspondait à la décomposition de 90°-95°, une brusque élévation jusqu'à 183° ne produit pas immédiatement une augmentation correspondante de vitesse, alors qu'une variation analogue entre 230° et 310° produit une variation brusque de vitesse ; 2° la décomposition irréversible des composés HePt et NPt est tout à fait analogue à la décomposition de l'oxyde de platine obtenu cathodiquement et à la décomposition de l'oxyde de platine obtenu chimiquement. Ils diffèrent seulement par les températures fixes de décomposition qui pour les oxydes de platine sont respectivement 570° et 650° ; 3° les arrêts ou « limites » de décomposition (dans la zone d'existence des composés) observés dans le cas du HePt, se produisent aussi dans d'autres systèmes chimiques micro-hétérogènes comme le carbonate de cadmiun et l'oxyde de platine.

Dans la deuxième série d'expérience (14) nous avons travaillé avec un dispositif de Piazza (*fig. 6*) qui permet de mesurer simultanément le volume de gaz dégagé et la densité du produit à diffé-

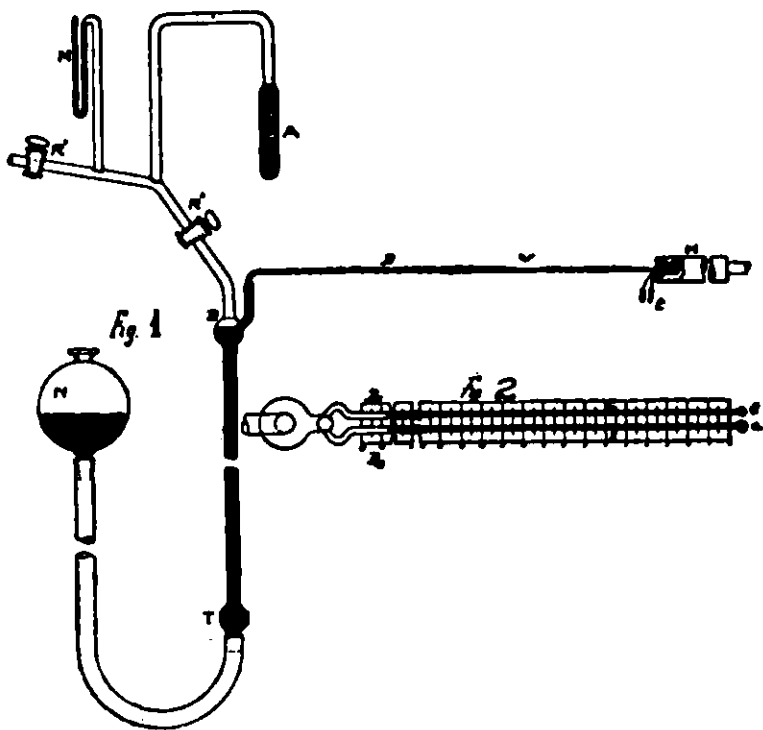


Fig. 6.

Appareil pour l'étude simultanée de la décomposition thermique et de la variation de la densité du composé hélium-platine en fonction de la température.

a et **b** : Sphères et capillaires calibres témoins (**b**) et renferment le produit (**a**).

H : Petit fourneau avec des pinces thermoélectriques *t*.

B : Boule où s'introduit l'hélium purifié à nouveau dans **A** pour déterminer la densité du produit en atmosphère de ce gaz.

N, T : Pompe à Hg pour introduire l'hélium dans le volumenomètre différentiel et pour faire l'extraction de l'excès d'hélium dégagé pendant la décomposition de HePt.

rentes températures. Les résultats des expériences furent très satisfaisants parce qu'ils ont confirmé d'une façon nette l'existence de deux températures fixes des décompositions respectivement de 95° et 310° , auxquelles s'élimine plus de deux tiers de l'hélium fixé. Dans la zone intermédiaire on n'a pas observé jusqu'ici une autre température définie à laquelle peut correspondre un autre maximum appréciable de volume dégagé (fig. 7). Les détails de ces dernières expériences seront décrites dans les *Anales del Instituto de Investigaciones Cientificas y Tecnologicas*.

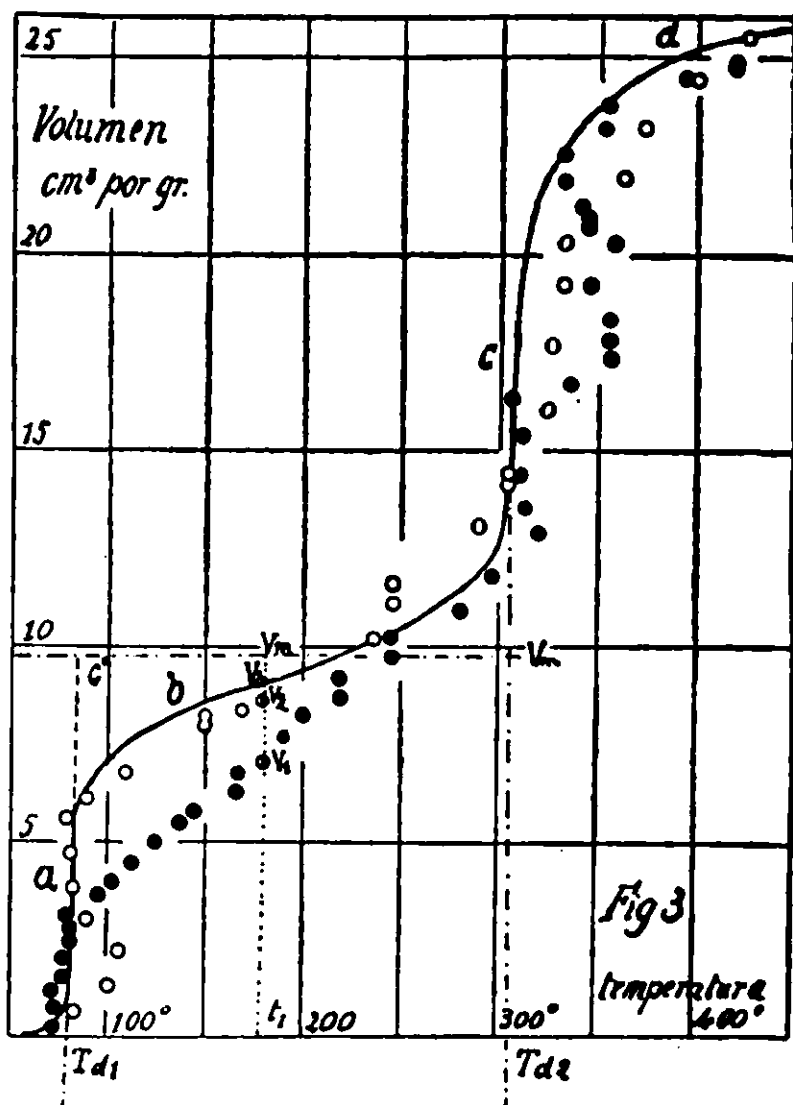


Fig. 7.

Courbe de décomposition thermique des composés HePt.

Courbe qui démontre l'existence de deux températures de décomposition (95° et 310°) correspondant à deux composés HePt.

Les cercles (○) correspondent à la deuxième expérience dans laquelle on a soumis le système à la température de 95° - 100° pendant un temps plus long que celui qui correspond à la première expérience (cercles ●).

Je dirai seulement que nous avons pris de grandes précautions en ce qui concerne la préparation et l'analyse d'une quantité suffisante de composé HePt et aussi en ce qui concerne les mesures de volume à différentes températures.

Comme complément j'ai réalisé des déterminations de la quantité d'hélium éliminée à de très hautes températures, vérifiant le fait remarquable de la difficulté et de la lenteur avec laquelle se dégagent les dernières quantités d'hélium contenu dans les composés qu'il forme avec le platine. En effet, même après cinq chauffages successifs à 720° pendant 2 h. 1/2, il se dégage des quantités mesurables de l'ordre de 40 mm³ par gramme et il est nécessaire d'atteindre la température minima de 900° pour que l'élimination soit totale.

La sélectivité ou le caractère spécifique de l'action de l'hélium a été confirmée une fois de plus par l'obtention d'un composé HePd dont la température de décomposition oscille autour de 350°.

Un calcul approché avec la formule Le Chatelier-De Forcrand, nous a permis de nous donner une idée générale de l'ordre de grandeur du bilan énergétique qui s'établit dans la synthèse et la décomposition du composé HePt. Le tableau suivant montre les résultats comparativement à celui obtenu avec d'autres composés du platine et du HePd :

Composé	Temps de décomp. en degrés centigr.	Chaleur de décomp. en petites calories par mol. g. cale. d'après $\left(\frac{Q}{T} = 32,3\right)$
Cl ₂ Pt → Cl ₂ Pt	370	20,769
Cl ₂ Pt → ClPt	382	27,616
PtO cathodique	570	27,230
PtO chimique	630	29,167
PtHe (1)	92,3	11,803
PtHe (2)	310,0	18,831
PtXe	< 80,0	< 11,407
PtN	97,0	11,931
PdHe	> 350,0	> 20,123

Ces chiffres sont de l'ordre de grandeur des changements énergétiques observés dans les réactions chimiques communes, qui généralement oscillent entre 10.000 et 100.000 petites calories par molécule. En outre ils diffèrent énormément de celles qui correspondent aux phénomènes physiques du type de l'évaporation, valeur, qui, dans le cas de l'hélium, est seulement de 24 petites calories par molécule.

Par suite de l'importance de cette conclusion, je ferai le possible pour en obtenir une nouvelle confirmation par des mesures fondées sur la détermination directe, ou par l'application de l'isochore de Van'tHoff, en considérant dans ce dernier cas, notre processus de décomposition irréversible, comme un cas limite ou particulier des phénomènes réversibles, dans lesquels prédomine de façon presque exclusive, le phénomène de décomposition sur celui de synthèse.

De toutes ces séries d'expériences on tire les conclusions suivantes :

1° Il y a deux composés HePt avec des températures définies de décomposition; 2° la décomposition endothermique; 3° la valeur de l'énergie observée dans ce processus calculée d'après les températures de décomposition obtenues est de l'ordre de grandeur de

celle observée dans les transformations chimiques communes :
4° ces résultats sont contraires à l'hypothèse qui veut que les dites actions soient dues à des phénomènes mécaniques ou physiques ordinaires du type des simples adhésions ou condensations.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) W. RAMSAY et COLLIE, *Chem. News*, t. 73, p. 259.
 - (2) H. DAMIANOVICH, *An. Asoc. Quim. Arg.*, 1925, 13, 243; 1926-1927, 14, 76.
 - (3) W. RAMSAY et TRAVERS, *Proc. Roy. Soc.*, 1897, 21 A, 267.
 - (4) TRAVERS, *Proc. Roy. Soc.*, 1897, 60, 449.
 - (5) NORDMAN LOKYER, *Proc. Roy. Soc.*, 1895, 58, 193.
 - (6) GMBLIN KRAUT, *Handbuch. der anorganischem. Chemie*, v. 3, 263.
 - (7) H. DAMIANOVICH, *An. Asoc. Chim. Arg.*, 1929, 17, 95.
 - (8) W. RAMSAY. Les gaz de l'atmosphère. Histoire de leur découverte. Trad. de l'anglais, par G. Charpy, 1898. p. 155.
 - (9) H. DAMIANOVICH, Réunion Intern. de Chimie Physique, Octobre 1928, Paris; *An. Asoc. Quim. Arg.*, 1929, 27, 95.
 - (10) H. DAMIANOVICH, *An. Asoc. Quim. Arg.*, 1929, 27, 95.
 - (11) H. DAMIANOVICH, J. PIAZZA, G. BERRAZ et C. CHRISTIAN, *An. Inst. Inves. Cient. y Tecn.*, 1932, t. 1.
 - (12) J. PIAZZA, *An. Inst. Inves. Cient. y Tecn.*, 1933, t. 2.
 - (13) H. DAMIANOVICH et J. PIAZZA, *An. Inst. Inves. Cient. y Tecn.*, 1934, t. 3 et 4.
 - (14) H. DAMIANOVICH et J. PIAZZA, *An. Inst. Cient. y Tecn.*, 1937, t. 5 et 6.
- (Instituto de Investigaciones Cientificas y Tecnologicas.
Facultad de Química Industrial y Agrícola.
Universidad Nacional del Litoral Santa Fe. Argentina.)

N° 119. — Recherches sur l'inertie et l'activité chimique des gas rares. III. Comparaison des propriétés des composés hélium-platine avec celles du système hydrogène-platine et celles des composés que forment l'oxygène et l'azote avec le même métal; par H. DAMIANOVICH.

(5.1.1938.)

1. Sous l'action simultanée de la décharge électrique et de la surface du platine actif volatilisé, l'hélium à basse pression devient actif chimiquement et donne avec le métal activé, des combinaisons de décomposition endothermique qui se condensent sur les parois froides du tube de décharge.

2. Les recherches expérimentales réalisées jusqu'ici, démontrent la formation des composés hélium-platine par : a) l'existence des températures fixes de décomposition (90-95° et 300-320°) différentes de celles qui correspondent aux composés PtO(570°), PtN(97°), PtX(< 80°) et PdHe(> 300°) et qui n'ont pas été observées avec l'hydrogène jusqu'à présent qui dans les mêmes conditions n'a pas été fixé par le platine. Les échanges énergétiques calculés à partir de ces températures sont de l'ordre de ceux observés dans les combinaisons chimiques ordinaires; b) l'apparition dans les spectrogrammes des

rayons X de halos analogues à ceux que donnent les composés amorphes que forme le platine avec l'oxygène et le soufre ; c) le changement fondamental et stable des propriétés et de la structure du platine (aspect physique, propriétés optiques, densité, solubilité dans l'eau régale, etc.) par fixation d'une quantité abondante d'hélium ; d) la persistance de l'hélium dans les précipités noirs obtenus par l'action de l'acide nitrique sur le complexe HeHgPt ; e) la différence de propriétés avec PtO et PtN , qui montrent une sélectivité caractéristique des actions chimiques ; f) l'existence d'une saturation du platine par l'hélium dont la valeur maxima jusqu'à présent est d'environ 36.38 cm^3 de gaz par gramme de métal et qui correspond à peu près à Pt_2He . Cette valeur tombe dans les limites admises pour les combinaisons chimiques définies et permet en union avec les déterminations de solubilité dans l'eau régale, de décomposition thermique et les spectres de rayons X, d'établir comme une première approximation la formule $[\text{Pt}_4 : \text{Pt}_2\text{He}]\text{He}$, pour le composé ou complexe chimique résultant de l'association des combinaisons définies Pt_2He , PtHe , etc., avec des groupes Pt_4 et dans lequel l'hélium se trouve sous deux formes d'association de différente stabilité.

L'auteur fait l'esquisse d'une théorie de l'activation chimique de l'hélium dans laquelle il arrive aux conclusions suivantes : a) que les seules théories capables de donner des explications satisfaisantes des faits qui ont été observés sont celles qui invoquent une action chimique entre l'hélium et le platine ; b) que la théorie électronique de la valence de l'hélium qui dans ce cas doit remplacer à la théorie électronique de la nullivalence, permet l'explication du passage de « l'état anormal » ou « inerte » de l'atome d'hélium, à « l'état normal » ou « chimiquement actif » qui correspond à l'idée de véritable élément chimique ; c) que lorsque dans des conditions expérimentales déterminées, un élément chimique se présente comme « inerte » ou « avalent », il faut admettre que c'est seulement « une anomalie chimique » ou apparence susceptible d'être éliminée si les conditions expérimentales sont convenables ; d) que les données expérimentales obtenues jusqu'à présent permettent de généraliser cette théorie et d'établir une « Chimie des éléments inertes » ou « Chimie des gaz rares ».

Dans les cinq parties suivantes je fais un résumé des résultats obtenus dans des travaux personnels et avec l'aide de mes collaborateurs J. Piazza, G. Berraz et C. Christen (Instituto de Investigaciones Científicas y Tecnológicas, Facultad de Química Industrial y Agrícola, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina).

PREMIÈRE PARTIE.

Les spectrogrammes de rayons X des composés HePt montrent un excès de platine microcristallisé et des halos centraux analogues à ceux que donnent les combinaisons amorphes du platine avec l'oxygène et le soufre et qu'on n'observe pas dans le platine cathodique obtenu en présence d'hydrogène et sans fixation de ce gaz.

Après la présentation de mon travail à la Réunion Internationale de Chimie Physique, j'ai demandé à M. Jean Trillat de faire l'examen

par les rayons X des dépôts cathodiques de HePt et OPt que j'avais obtenus en vue de connaître leur nature et spécialement leur différence avec le platine pur. Ces recherches préliminaires ont été réalisées pendant les mois de janvier et février 1929, dans le Laboratoire de Recherches Physiques sur les rayons X du professeur Maurice de Broglie. On a démontré par la méthode Debye-Scherrer, l'existence des anneaux de diffraction due à l'excès du platine microcristallisé avec des différences appréciables quant à l'épaisseur des raies (en proportion de 1 à 3) par suite d'une diminution de dimensions des microcristaux dans l'ordre suivant : Pt pur, OPt, HePt (microcristaux de l'ordre des dimensions colloïdales). On a trouvé aussi des signes de l'existence d'une partie à l'état amorphe, sans pouvoir l'affirmer d'une façon certaine. Une des préparations qui correspondait à un maximum de fixation d'hélium donna un anneau très fin qui indiquait la formation d'un nouveau corps microcristallisé (forme nouvelle du platine ou combinaison platine-hélio). Ces premiers résultats ont été présentés dans une note à l'Académie des Sciences (1).

Pendant mon séjour à Madrid j'ai demandé au professeur Julio Palacio la réalisation d'un essai préliminaire semblable et duquel on a pu tirer seulement la conclusion que le produit HePt donne des lignes correspondant au platine qui se trouve en excès dans tous les dépôts cathodiques obtenus dans les conditions déjà décrites. Ces résultats préliminaires ont été obtenus par M. R. Salvia dans le Laboratorio de Investigaciones Fisicas, sous la direction de MM. Palacio et Scherrer et publiés dans les *An. Esp. Fisica Quim.* (mai 1929).

En vue de ces premiers essais d'exploration, j'ai décidé de commencer une recherche de façon systématique avec les rayons X pour rechercher entre autres choses si les dépôts révèlent l'existence des halos correspondant aux composés amorphes et si parmi les combinaisons du platine il en existe quelques-unes avec ces caractères.

En prenant des précautions spéciales (2) pour éviter le halo que pouvait produire le support, je suis arrivé à prouver que des composés chimiques parfaitement définis et d'existence indiscutable comme les sulfures de platine, de bismuth et l'oxyde de platine, se révèlent par les spectrogrammes de rayons X, comme des corps amorphes dépourvus complètement de structure cristalline, puisqu'ils donnent des halos centraux et ne montrent pas des anneaux de diffraction.

La découverte de ce fait a une grande importance parce que la plupart des chercheurs sont disposés à regarder comme des combinaisons chimiques définies seulement celles microcristallisées, ce qui a diminué l'intérêt pour l'étude systématique des substances amorphes, par les rayons X.

Si nous chauffons le sulfure de platine et l'oxyde de platine jusqu'à sa décomposition, on voit apparaître dans les spectrogrammes respectifs les anneaux de diffraction du platine, ce qui est une excellente confirmation de ce que nous avons dit précédemment.

En vue de ces résultats, les spectrogrammes des dépôts catho-

diques obtenus en présence d'oxygène, d'hélium, d'azote et d'hydrogène, sont d'une signification précise. Le halo qui correspond à la substance amorphe est plus intense dans l'oxyde de platine, c'est-à-dire, dans le produit formé par la combinaison chimique du gaz avec le métal et nul dans le système HPt, qui montre seulement des anneaux de diffraction du platine et dans lequel le gaz ne s'est pas combiné avec le métal. La coïncidence de la fixation du gaz par le métal, du changement fondamental des propriétés de ce dernier, de l'apparition du halo et de l'affaiblissement ou la disparition des anneaux de diffraction, constituent une preuve évidente qu'entre ces éléments il se produit des combinaisons chimiques amorphes. C'est précisément ce qu'on observe dans les systèmes OPt, HePt, NPt. Le halo central correspond à la combinaison amorphe de l'hélium avec le platine, halo qu'on n'observe pas dans le cas du PtH. Il faut considérer avec attention la différence notable des halos centraux du HePt et HPt; les anneaux sont dus au platine microcristallisé qui se trouve en partie libre et en partie associé à la dite combinaison amorphe. Comme nous le savons cet excès de métal a pour cause la grande vitesse d'évaporation du platine du cathode qui dépasse la vitesse de combinaison de l'hélium avec le dit métal et aussi à la décomposition d'une partie du composé HePt moins stable.

D'après tout ce que je viens d'exposer on ne peut pas accepter de conclusions contre l'existence des combinaisons chimiques de l'hélium avec le platine, comme celles que Salvia a cru pouvoir tirer avec le seul examen des lignes correspondant au platine et sans tenir compte de l'existence du halo correspondant à une combinaison amorphe.

Quand il n'y a pas de fixation de gaz (HPt dans les conditions de l'expérience) il n'y a pas de désintégration de la cellule élémentaire. Ces gaz (O, He et N) activés chimiquement par l'action simultanée de la décharge électrique et de la surface du métal volatilisé et activé, sont ceux qui produisent en grande partie la désintégration cristalline avec formation des combinaisons amorphes stables et avec changement fondamental des propriétés.

DEUXIÈME PARTIE.

La composition des composés Pt_xHe_y qui correspond à la « saturation » obtenue jusqu'ici tombe dans les limites stoechiométriques admises pour les combinaisons définies ordinaires, ou complexes.

Dès le commencement de mes recherches, j'ai donné une grande importance à la détermination de la quantité d'hélium fixée par le platine, parce qu'on avait besoin de chercher si la relation Pt/He arrivait à un maximum constant dont la valeur numérique tomberait dans les limites des combinaisons définies correspondant à la « saturation » des éléments constituants. Il était aussi nécessaire de démontrer d'une façon indiscutable comme nous l'avons fait, que la fixation de l'hélium produit un changement fondamental et stable des propriétés du platine.

Les premiers résultats obtenus à partir des variations de pression dans les tubes de décharge, correspondaient à une limite ou « saturation » d'environ $36-38 \text{ cm}^3$ d'hélium par g. de platine volatilisé, c'est-à-dire, à une relation approchée de Pt_3He .

Cette relation correspond à l'ordre des combinaisons définies possibles avec un excès d'un des éléments en rapport avec ce qu'on pouvait espérer en partant de la théorie classique de la valence (comme Fe_3N , les composés admis par quelques auteurs Pt_4S , Pd_4S , certaines combinaisons intermétalliques, etc.).

Mais comme dans certains cas on arrivait à Pt_5He , j'ai considéré que les produits complexes obtenus contenaient le platine sous trois formes : de combinaison définie, de combinaison d'adsorption et libre.

On pourrait admettre que le platine libre ou en excès, a pour origine deux causes : 1° la décomposition du composé Pt_3He (selon l'équation $2\text{Pt}_3\text{He} = \text{Pt}_3\text{He} + \text{He}$) due au bombardement cathodique, à l'élévation de température ou à la lumière ultraviolette ; décomposition qui serait d'autant plus intense quand la tension serait plus élevée et la pression plus basse (au-dessous de 0,9 mm. la quantité d'hélium fixée est la moitié de celle qui correspond à la « saturation ») ; 2° la vitesse de volatilisation du platine très grande par rapport à la vitesse de combinaison de l'hélium par ce métal. Cet excès de platine microcristallisé a été confirmé constamment par les spectrogrammes de rayons X.

En étudiant la solubilité du complexe dans l'eau régale, j'ai pu prouver qu'elle était autant plus grande que la quantité d'hélium contenue dans le platine était plus élevée. Cette solubilité est un peu plus grande que celle indiquée par la loi de proportionnalité et elle diminue quand l'hélium est éliminé par chauffage. La microstructure de HePt est tout à fait différente de celle du platine par et change fondamentalement après l'attaque par l'eau régale, fait qu'on n'observe pas avec le métal que n'a pas fixé l'hélium (fig. 1, 2, 3).

Ces données m'ont aidé à arriver à la conclusion (2) de l'action chimique et à voir si en cherchant la relation entre la quantité totale d'hélium et le poids du platine contenu dans le produit facilement soluble dans l'eau régale (composé ou complexe Pt_3He), on pouvait arriver à la valeur précédente : 38 cm^3 par g. Quant à la première partie on doit admettre que l'action chimique de l'hélium sur le platine aidée avec la décharge, détermine, la désintégration de la cellule cristalline, amène les valences du métal à un état plus labile et facilite l'attaque par l'eau régale. Si l'hélium se trouve fixé ou interposé sous forme mécanique difficile à concevoir, on doit attendre le contraire. Quand au second point je signale que malgré les déterminations peu nombreuses, les résultats ont été encourageants. En effet, si on considère seulement combiné avec l'hélium, le platine qui correspond au produit amorphe et qui peut être dissous avec une plus grande facilité dans l'eau régale (avec dégagement d'hélium) et si on soustrait au pourcentage de solubilité, celui qui correspond au produit dont on a éliminé l'hélium par chauffage, nous avons à peu près $38,7 \text{ cm}^3$ d'hélium par g. de com-

posé amorphe, c'est-à-dire une relation Pt_3He tout à fait en accord avec celle qui a été trouvée précédemment.

Bien que les spectrogrammes de rayons X correspondant à la première préparation de grande solubilité dans l'eau régale, aient montré un affaiblissement très grand des anneaux et des lignes de diffraction du platine microcristallisé en excès, je ne considère pas convenable de donner une conclusion définitive, en établissant que la relation précédente qui correspond à la limite ou « saturation chimique » du platine par l'hélium soit la preuve finale de l'existence d'un « sub-héliure » de platine de formule Pt_3He . En effet, pour arriver à la formule définitive des composés Pt_xHe_y , dont l'existence est un fait déjà indiscutable, j'ai commencé une étude complémentaire pour chercher si le maximum d'intensité du halo, la disparition complète des anneaux et les maxima de variation de densité et de solubilité dans l'eau régale, correspondent à la relation trouvée ou à une autre dans laquelle le platine entre en quantité plus petite.

Nous poursuivons les recherches, rechercher ce que dès maintenant on peut prévoir, c'est-à-dire, l'existence d'autres combinaisons moins stables (en condensant le produit à des températures infé-

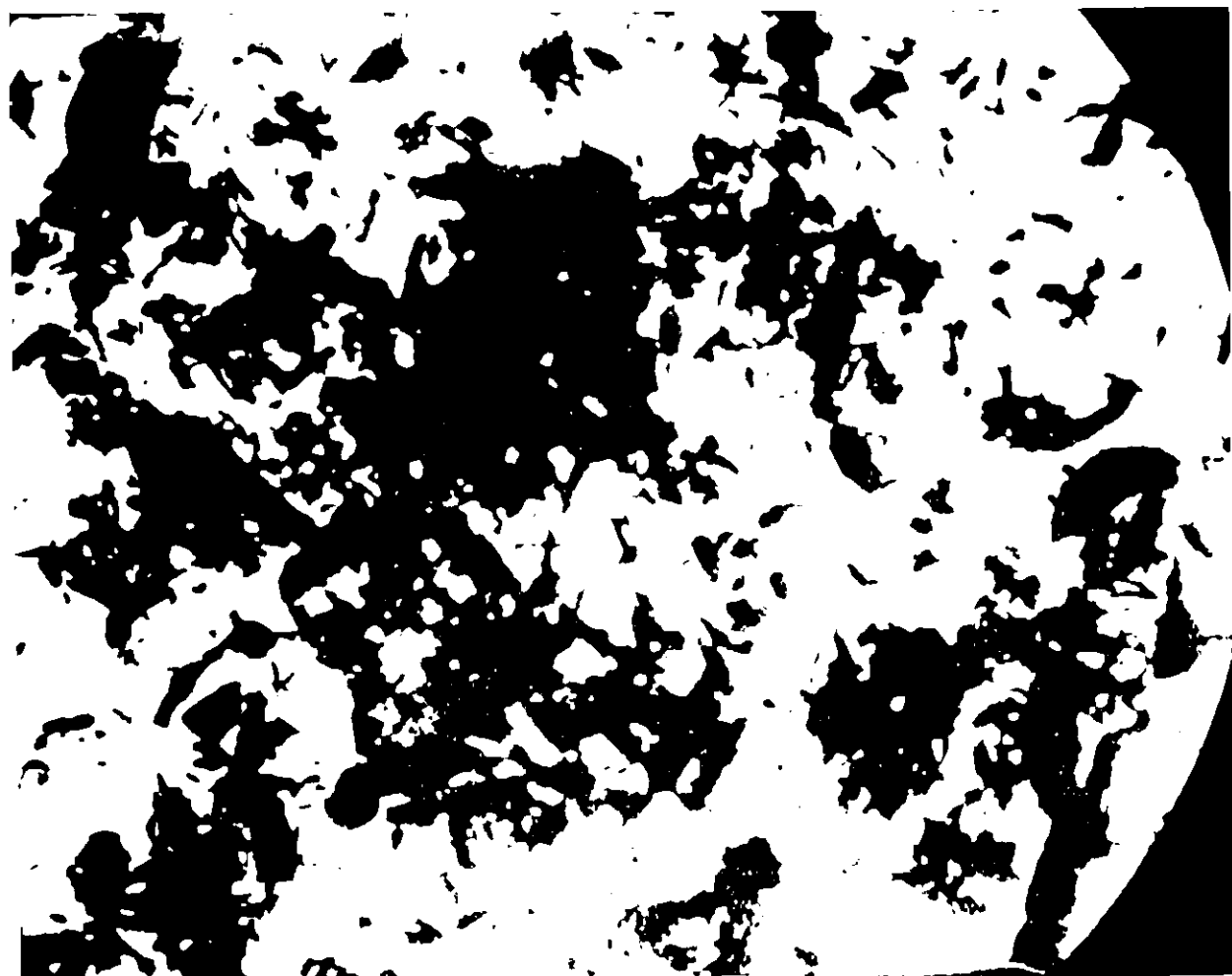


Fig. 1.

Microphotographie des composés hélium-platine obtenues par activation chimio-cathodique.

rieures à 0°, par exemple). Naturellement dans ce cas, on aura augmenté la quantité d'hélium combiné.

Il serait également très intéressant de faire des recherches analogues dans le cas du système HeW, parce qu'elles pourraient appuyer l'opinion que les variations de composition (de WHe_2 au W_2He) observées par Boomer auraient pour cause (comme dans le cas du PtHe) la décomposition par la chaleur, le bombardement électronique, etc., des composés instables que peut contenir le complexe.

Mais quels que soient les résultats de ces recherches futures, on peut arriver aux conclusions suivantes : qu'il existe au moins une « saturation chimique » entre le platine et l'hélium dont les relations stœchiométriques tombent dans la limite correspondant aux combinaisons définies ordinaires ou complexes (*).

De plus, la dite formule se trouve d'accord avec ce qui a été établi par Langmuir et d'autres savants qui admettent comme très probable que dans le platine divisé employé comme catalyseur il y a des groupes de 3 ou 4 atomes. Dans notre cas, l'union chimique de l'hélium avec des groupes de 2 ou 3 atomes de platine, aura lieu une fois produite la désintégration de la cellule cristalline déjà confirmée expérimentalement en même temps que la grande diminution de densité.

Nous pouvons regarder les combinaisons chimiques de surface dans notre cas, comme une association des héliures définies (HePt_4 , HePt_3 , HePt_2 , HePt , He_2Pt , etc.) avec une partie du métal et avec une autre partie d'hélium plus faiblement combiné.

En considérant tout ce que je viens d'exposer, on peut accepter avec une grande probabilité la formule suivante de constitution du composé : $[\text{Pt}_4 : \text{Pt}_2\text{He}]\text{He}$. En ce cas le produit utilisé pour la décomposition thermique et pour les variations de densité en fonction de la température correspond à un mélange de cette combinaison avec 40 0/0 de platine microcristallisé. En effet, ceci est d'accord avec les données expérimentales relatives à : 1° la composition approchée de 22 cm³ d'hélium par g. de platine ; 2° la den-

(*) Pendant la séance du 12 janvier 1937, de la Société Chimique de France, l'auteur a déposé des échantillons des composés métalliques stables d'hélium (HePt et HeFe) préparés à l'instituto de Investigaciones Cientificas y Tecnologicas en octobre et novembre 1936. Il donne ici quelques renseignements sur l'hélium-platine, étant donné que l' HeFe , sera l'objet d'un autre mémoire.

Hélium-platine (préparation n° 14), 15 octobre 1936.

a) *Conditions d'obtention.* — Appareil à électrodes démontables. Dimension des électrodes : $0,1 \times 23 \times 12$ millimètres. Décharge : courant alternatif 1200 volts et 10-15 milliampères. Sept charges d'hélium (14 h. 30) à pression initiale de 2,9 à 2,0 millimètres.

b) *Dosage de l'hélium.* — Moyenne de 3 déterminations = $31,6 \text{ mm}^3 \times \text{mg}$,

Pour les détails de la technique voir les *Anales del Instituto de Investigaciones Cientificas y Tecnologicas. Facultad de Quimica Industrial y Agricola. Universidad Nacional del Litoral. Santa Fe. Argentina, 1930. v. 4*, et pour la préparation et propriétés de ces composés (décomposition thermique, etc.) voir les mémoires présentés par l'auteur à cette même séance.

sité de 18 ; 3° la solubilité dans l'eau régale (60 0/0 du produit de grande solubilité ; 4° les caractéristiques de la décomposition thermique ; 5° les spectrogrammes de rayons X (anneaux de diffraction de l'excès de platine microcristallisé et halo central du composé amorphe).

Les expériences réalisées jusqu'à présent prouvent que les caractéristiques de formation, constitution et propriétés des composés que l'hélium donne avec le platine, correspondent aux combinaisons chimiques définies et aussi à des combinaisons définies associées au métal sous forme de combinaison d'adsorption. Il y a un grand intérêt à établir les formules définitives, mais étant donné que l'une et l'autre catégorie de combinaisons chimiques sont identiques dans ce qui est fondamental et qu'il est impossible d'établir des différences dans la nature des forces qui maintiennent unis les éléments dans les deux classes de composés dont les propriétés sont nettement différentes de celles des générateurs, il n'y a rien qui nous empêche d'établir de façon précise la conclusion générale suivante : l'hélium se combine avec le platine en donnant des composés stables.

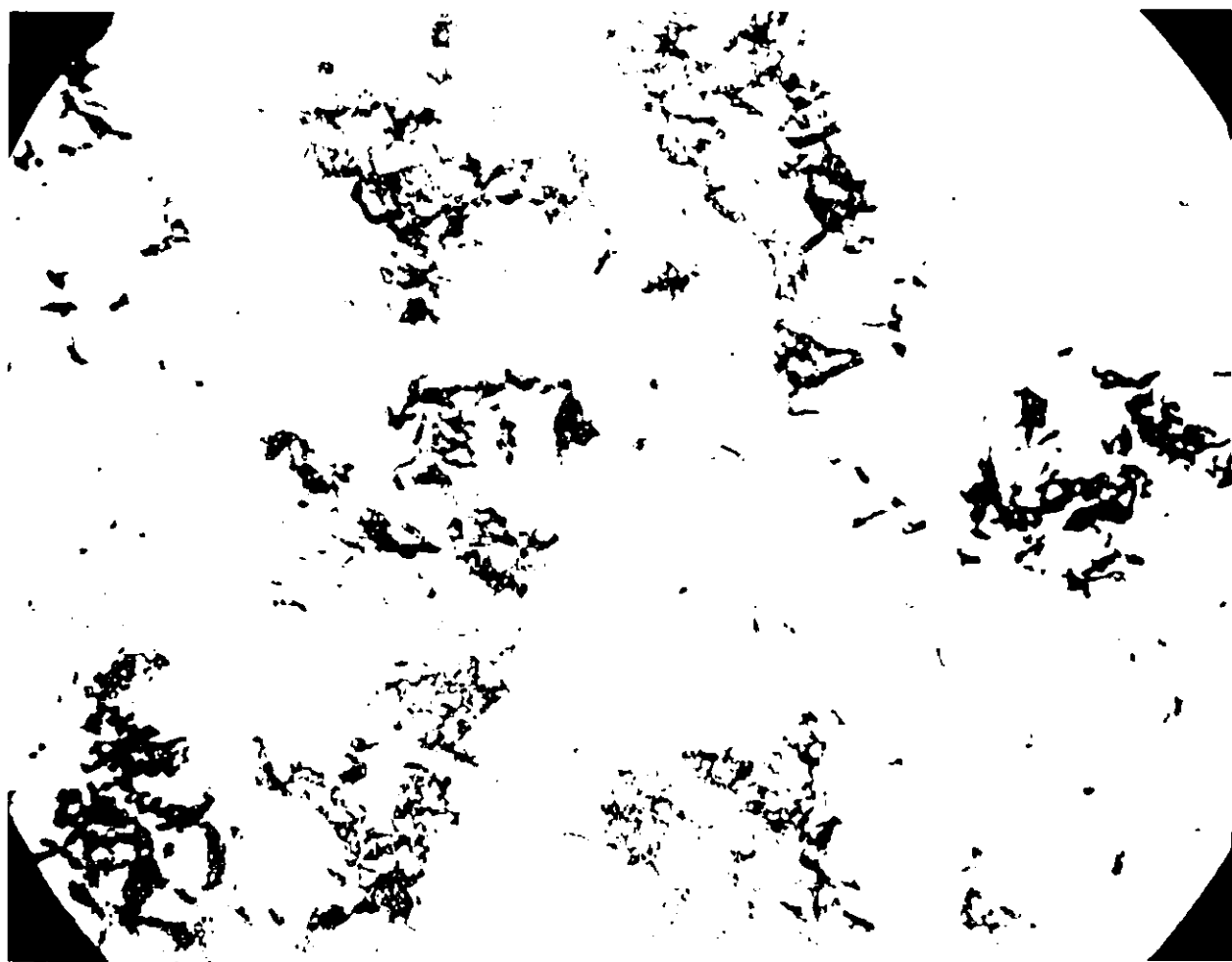


Fig. 2

Microphotographie du résidu de l'action de l'eau régale (préparation HePt de la fig. 1
280 diamètres d'augmentation).

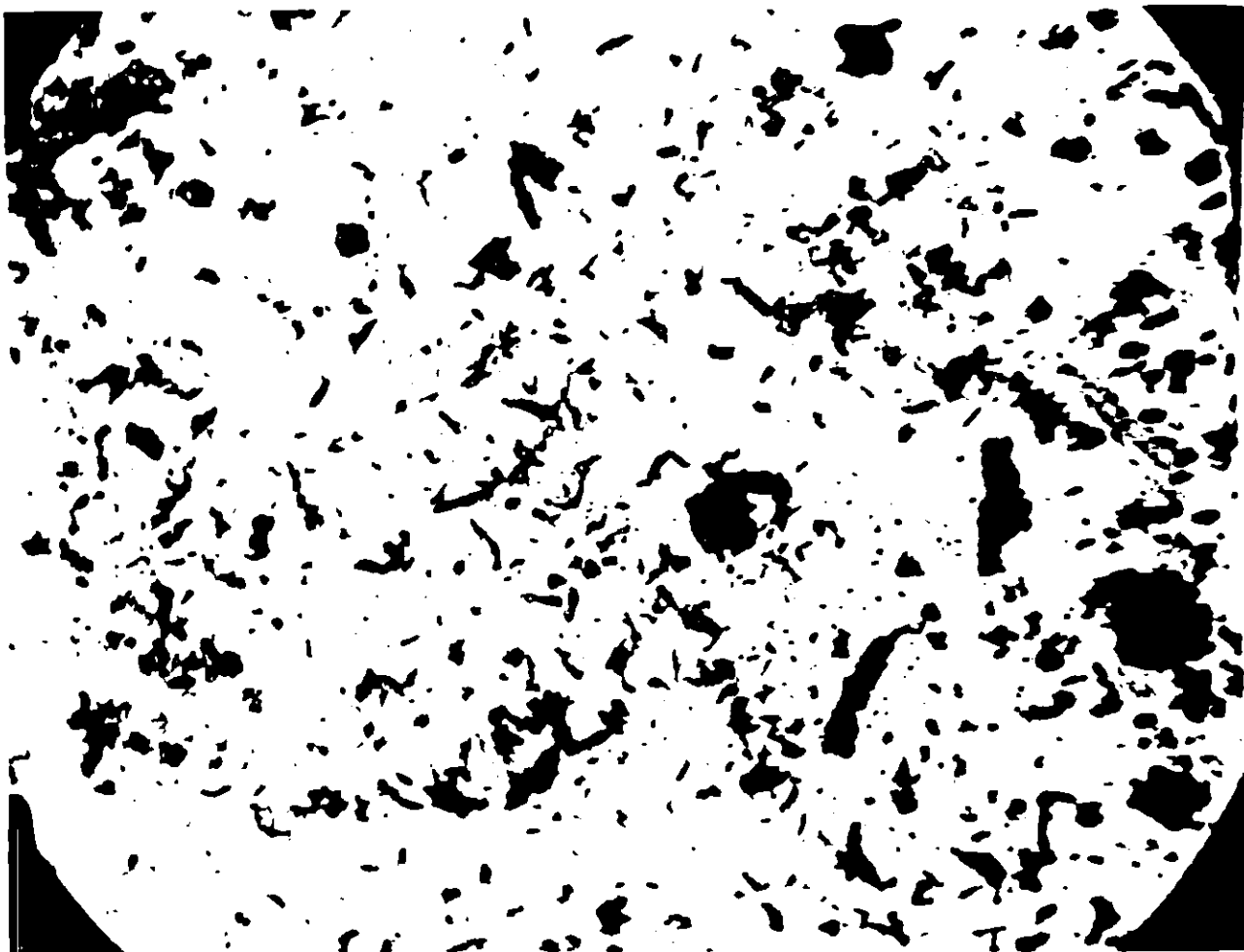


Fig. 3.

Microphotographie du dépôt de platine obtenu par volatilisation du fil de métal en présence d'hélium non activé cathodiquement. Dans ces conditions il n'y a pas fixation de gaz.

TROISIÈME PARTIE.

Par fixation de l'hélium le platine éprouve une diminution considérable de densité et en général un changement stable et fondamental des propriétés, fait qui s'observe quand sur le dit métal, on fait agir dans les mêmes conditions, des éléments chimiquement actifs comme l'oxygène et le nitrogène.

Étant donné que l'étude comparative des propriétés générales des composés HePt, OPt, NPt, et du système HPt nous a permis une confirmation de la formation des composés HePt et de l'activité chimique sélective de l'hélium, nous avons poursuivi cette étude systématique depuis 1932 jusqu'à aujourd'hui. Dans ce qui va suivre je m'occuperai seulement de la densité et de la comparaison générale des propriétés. En ce qui concerne la densité (3) nous sommes arrivés aux résultats suivants en employant une technique appropriée (4) (fig. 4) :

1^o Par fixation stable de l'hélium la densité du platine descend de 21,5 à 16,5 ;

2° Cette diminution est analogue à celle que produisent des éléments chimiques actifs comme l'oxygène et l'azote en agissant sur le même métal (diminution jusqu'à 15,4 et 18 respectivement (5) ;

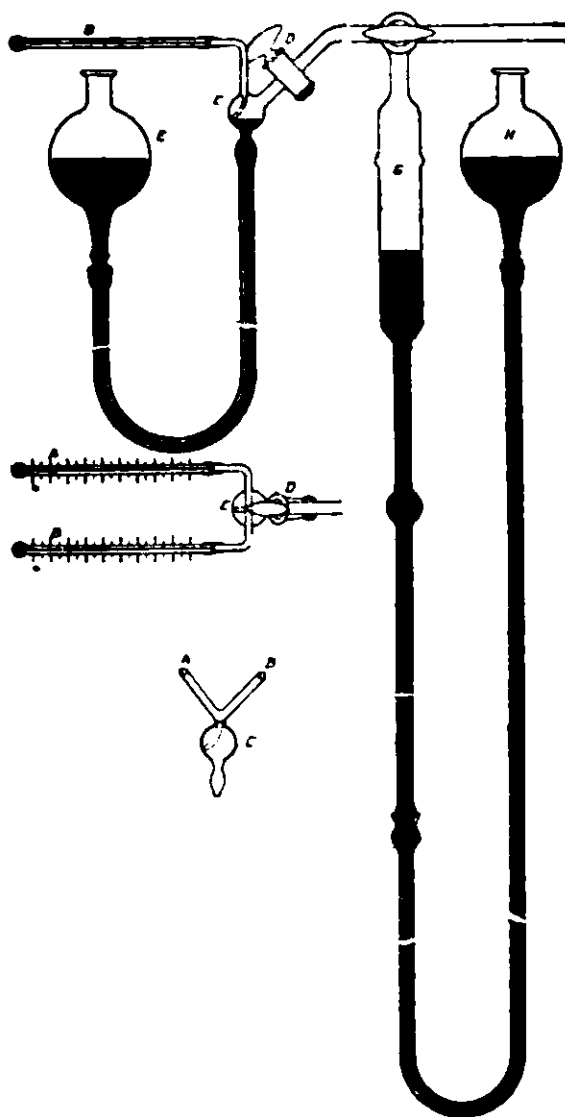


Fig. 4.

Appareil pour la mesure de densité des petites quantités des composés hélium-platine, préparées par activation chimio-cathodique.

A et B : Boules et capillaires ; témoins A, et contenant le produit B.

C : Renflement pour l'extraction et pour l'introduction de l'hélium pur au moyen des pompes E, G et H.

3° Quand la fixation de gaz est minime ou nulle, la diminution de la densité est minime ou nulle ($PtH : D = 20$) (6) ;

4° Il existe un parallélisme entre la quantité de gaz fixé par le platine et les variations de densité et de structure de métal révélées par les rayons X. A une plus grande quantité de gaz fixé, correspond une plus grande diminution de densité, une intensité plus grande du halo (composé amorphe) et une intensité moins grande des anneaux de diffraction (platine microcristallisé). Les gaz examinés se rangent dans l'ordre suivant depuis le maximum d'effet jusqu'au minimum : oxygène, hélium, azote et hydrogène ;

5° Par chauffage on revient à peu près à la densité du platine

(20°, 5-21°) seulement après avoir éliminé pins de 80 0/0 d'hélium à des températures comprises entre 330° et 450° ;

6° Ces variations de densité et la désagrégation de la cellule cristalline (qui ne se produisent pas par la seule action de la décharge) sont d'accord avec le phénomène de fixation du gaz, révèlent la production d'un remarquable travail pendant le processus et doivent être considérées comme une preuve bien évidente d'une action chimique de l'hélium sur le platine, semblable à celle exercée par l'oxygène et l'azote ;

7° La permanence de la diminution de densité quand on a éliminé la portion d'hélium fixé avec une énergie moins grande, est due probablement à ce qu'une partie du produit de la décomposition du HePt est constitué par une modification allotropique du platine, d'un point de transformation de 300° environ, c'est-à-dire, plus bas que la température correspondant au processus appelé « syntering ». La formation de cet état allotropique serait favorisée par l'action chimique de l'hélium (7).

Le tableau suivant nous permet d'établir la comparaison des propriétés des systèmes HePt, OPt, NPt, et HPt d'une façon plus complète et plus précise que celle faite précédemment.

Système	Aspect physique	Couleur	Densité	Gaz fixé		Solubilité dans l'eau régale	Décomp. thermique
				cm ³ par gramme Pt	mm ³ par minute		
PtHe.	Petites écailles légères, brillantes, fragiles.	Poudre noir-grisâtre, brune par transpar.	16,5	22,5 « Saturation » 36-38	M 10-15 m 5	65 0/0	1) 95-100° 2) 300-320° Explosion
PtO.	Poudre noire, volumineuse et adhérente.	Jaune-rougeâtre par transparence.	15,4	69,0	M 28 m 19	32,8 0/0	570°
PtN..	Poudre gris-bleu, reflets métalliques, adhérente.	Grisâtre par transparence.	18,3	5,57	M 7,7 m 1,8	7,7 0/0	97° Explos. avec incandes.
PtH..	Poudre d'aspect métallique.	Bleu-gris par transpar.	20,0	Nul ou traces	M } m } 0	4 0/0	—

QUATRIÈME PARTIE.

La découverte du fait que l'hélium se trouve encore associé au platine après l'action de l'acide nitrique sur le complexe microcristallisé HePtHg, où le platine change complètement de structure, donne une démonstration expérimentale définitive de l'existence des combinaisons stables hélium-platine.

Afin de soumettre à une nouvelle vérification expérimentale l'existence des composés stables platine-hélium démontrée dans les travaux précédents, j'ai fait agir le mercure sur ces composés obtenus par volatilisation cathodique avec la technique spéciale employée dès le commencement de mes recherches.

Ces expériences ont un caractère décisif puisqu'elles démontrent

que malgré les profonds changements de structures éprouvés par les composés hélium-platine pendant les divers traitements, une abondante quantité d'hélium reste associée sous forme stable dans les combinaisons complexe HePt et HePtHg (8).

Etant donné que je développerai ce sujet avec plus de détail dans un autre travail, je donnerai ici seulement les conclusions :

1° En faisant agir le mercure à 80-100° sur des composés HePt obtenus par volatilisation cathodique ils se forment des amalgames mi-solides ou solides avec des quantités de platine et d'hélium comprises entre 1,5 et 19 0/0 et 0,20 à 4 cm³ par g. respectivement ;

2° Plus du 80 0/0 de l'hélium combiné avec le platine, reste dans le complexe formé et dans les précipités noirs obtenus par l'action de l'acide nitrique à 50 0/0. Il reste encore 30 0/0 de l'hélium primitivement combiné au platine dans le nouveau précipité noir (HePtHg) obtenu par l'action de l'acide nitrique sur le complexe ou amalgame formé en partant du premier précipité noir obtenu au moyen du premier complexe ou amalgame, et le dit acide ;

3° Le complexe HgPtHe a donné jusqu'à présent trois maxima de dégagement d'hélium aux températures de 100, 200 et > 250° respectivement avec des variations discontinues de volume de la phase mi-solide. La première et la dernière correspondent aux températures définies de décomposition des composés hélium-platine solides. Celle de 200° semble correspondre à quelque combinaison hélium-mercure ou hélium-mercure-platine. Ces températures de décomposition sont très peu modifiées par la quantité d'hélium contenue dans le composé hélium-platine qui sert à obtenir les amalgames.

4° En employant la technique des rayons X, on a vérifié la disparition complète de la structure du platine dans les amalgames et l'apparition des anneaux de diffraction des différents aspects et diamètres dans les amalgames microcristallisés et dans les précipités noirs obtenus par l'action de l'acide nitrique.

5° On a fait un essai d'interprétation qui montre que l'hypothèse des occlusions, celle des condensations et d'autres analogues, n'ont pas de base solide. La théorie chimique est la seule qui explique d'une façon satisfaisante, le changement fondamental de la structure et des propriétés du platine, l'existence de températures définies de décomposition et la grande stabilité des combinaisons hélium-platine, démontrée de façon indiscutable dans cette dernière série d'expériences.

CINQUIÈME PARTIE.

L'obtention des composés stables par l'action de l'hélium sur le platine activé par évaporation cathodique, permet l'esquisse d'une théorie de l'action chimique et donne les bases nécessaires à l'établissement d'une chimie des gaz rares.

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, les résultats des recherches expérimentales de l'action de l'hélium sur le platine,

gainepeuvent être interprétées par les hypothèses des « occlusions », des solutions solides et des absorptions, donnent au contraire une base solide à la théorie chimique.

Puisque je développe cette théorie dans un autre travail, je ferai ici quelques remarques générales et je donnerai les synthèses et les conclusions.

En premier lieu je considère qu'il est d'une importance fondamentale d'établir de façon claire et précise les idées directrices en évitant d'aller très vite dans l'application des méthodes mathématiques modernes pour arriver à sa solution.

En effet, maintes fois on oublie que la théorie électronique de la nullivalence ne fut pas établie *a priori* d'une façon telle qu'elle pouvait faire prévoir l'existence de ce qui avant son établissement avait toujours été considéré comme inconcevable, c'est-à-dire, l'existence des éléments chimiques sans chimie. De plus, la plupart des chercheurs ne se rappellent pas que cette théorie fut établie pour interpréter les résultats négatifs des expériences discutables et ils affirment de façon presque dogmatique que l'hélium et les autres gaz rares, sont « chimiquement inertes » et par conséquent ne donnent naissance à des composés d'aucune catégorie et dans aucune des conditions communément favorables adoptées pour les autres éléments.

Cependant même les partisans de la théorie de la nullivalence absolue admettent dans le cas de l'atome d'hélium, que l'existence des électrons liés de façon stable ou en constituant des paires avec des moments magnétiques nuls, est la cause de cette « inertie chimique ».

De tel façon que si par les moyens habituels on élimine ces sortes de « résistances chimiques » qui empêchent à l'atome « chimiquement anormal » (qu'ils appellent « normal » parce que jusqu'à présent ils l'ont considéré presque uniquement dans les conditions ordinaires) de manifester une affinité non nulle mais latente, ces mêmes investigateurs seraient obligés de postuler la possibilité des combinaisons chimiques du véritable élément chimique, c'est-à-dire, de l'hélium chimiquement normal. Si on me permet une comparaison, je dirai qu'il s'agit d'un cas analogue à celui de deux moteurs électriques : un qui ne peut pas produire du travail parce qu'il est inutilisé ou parce qu'il n'est pas adapté aux conditions imposées, et l'autre qui ne produit pas non plus de travail non parce qu'il manque de l'arrangement mécanique nécessaire à la transformation énergétique, mais parce que nous l'avons soumis à l'action d'un mécanisme résistant d'une force égale. Le premier représente l'atome d'inertie absolue ou un « quasi élément » d'inertie chimique absolue, c'est-à-dire, semblable un peu, mais non complètement à un véritable élément chimique. Le deuxième représente un atome « chimiquement normal » capable d'entrer en combinaison chimique, si l'on le « normalise » en détruisant les dites inerties par les moyens habituels.

Une fois posées ces idées directrices nous voyons que le problème fondamental consiste à chercher dans quelles conditions les atomes des gaz rares manifestent leurs affinités chimiques, en donnant

quelques-uns des composés ou des complexes qui entrent dans les catégories diverses que la chimie d'aujourd'hui admet de façon indiscutable. Ce raisonnement nous conduit par analogie à soutenir que l'inertie chimique postulée par la théorie électronique de la nullivalence, est seulement une exception ou une « anomalie chimique » qui peut être éliminée en employant des agents physico-chimiques convenables. Je le répète une fois encore : nous devons et nous pouvons faire disparaître de la science chimique, cette sorte de « paradoxe chimique » des éléments chimiques sans chimie.

La complexité des phénomènes et de la structure des composés ou des complexes étudiés, nous a permis de faire seulement l'esquisse d'une théorie chimique, puisqu'on a besoin encore des nouvelles investigations expérimentales et des applications des théories modernes de la structure de l'atome, pour son perfectionnement. Mais avec ce que nous avons déjà acquis nous pouvons formuler les conclusions suivantes :

1° Les seules théories capables de donner une explication satisfaisante des changements fondamentaux des propriétés observées pendant l'action de l'hélium sur le platine et de la constitution et des propriétés des produits formés, sont celles qui invoquent une action chimique entre les dits éléments avec la formation des composés ou complexes stables ;

2° On admet qu'à partir des particules actives (atomes métastables, ions, etc.) les combinaisons chimiques de l'hélium doivent se produire avec dégagement de chaleur ou d'autres formes de l'énergie (radiations, etc.), et par conséquent il faut procéder pour les composés exothermiques en employant des températures compatibles avec leur stabilité ;

3° La théorie électronique classique permet d'interpréter ces actions chimiques, si on fait intervenir les deux électrons extranucléaires de l'hélium et la redistribution ou les configurations diverses sous l'influence des agents physiques comme les agents électriques habituellement employés dans les autres systèmes chimiques, pour l'activation préalable ou pour le travail préliminaire nécessaire ;

4° « L'énergie chimique » de l'hélium observée dans des conditions expérimentales déterminées n'est pas due à l'absence absolue d'affinité avec les autres éléments. Elle est due à des configurations électroniques relativement stables qui empêchent, à la façon des résistances chimiques, que cette affinité soit manifestée. Dans de pareils cas, la théorie électronique permet de prévoir l'élimination de cette inertie ou « anomalie chimique » et la transformation de la configuration « inerte » ou « anormale » de l'atome d'hélium dans la configuration électronique correspondant à « l'élément normal », c'est-à-dire, à l'élément « chimiquement actif » ;

5° La théorie électronique de la nullivalence, doit céder la place à la théorie de la valence de l'hélium ou théorie chimique de l'hélium. Dans aucun cas on ne doit considérer qu'un véritable élément chimique ou élément chimique normal, peut être nullivalent. Les éléments chimiques (y compris l'hélium et les autres gaz rares)

doivent avoir toujours quelques valences. « L'avalence » est une véritable anomalie chimique. Chaque fois que dans des conditions expérimentales déterminées un élément se présente comme chimiquement inactif, nous devons admettre que son affinité et sa valence se trouvent à l'état latent ou potentiel susceptible de se manifester dans des conditions expérimentales plus appropriées ;

6° La théorie de l'activité chimique de l'hélium peut se généraliser aux autres éléments appelés « inertes » ou « nobles » et les Investigations expérimentales futures permettront l'établissement graduelle d'une « Chimie des gaz rares ».

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H. DAMIANOVICH et J. TRILLAT, *C. R.*, séance du 8 avril 1929.
- (2) H. DAMIANOVICH, *An. Inst. Invest. Cient. y Tec.*, 1933, v. 2.
- (3) H. DAMIANOVICH et José PIAZZA, *An. Inst. Invest. Cient. y Tec.*, 1932 1, 45-48.
- (4) J. PIAZZA, *An. Inst. Invest. Cient. y Tec.*, 1932, v. 1.
- (5) H. DAMIANOVICH et G. BERRAZ, *An. Inst. Invest. Cient. y Tec.*, 1932 1, 52-62.
- (6) H. DAMIANOVICH et C. CHRISTEN, *An. Inst. Invest. Cient. y Tec.*, 1934, 3 et 4, 74.
- (7) H. DAMIANOVICH et J. PIAZZA, *An. Inst. Invest. Cient. y Tec.*, 1934, v. 3 et 4; 1937, v. 6 et 7.
- (8) H. DAMIANOVICH, Sesiones Químicas Argentinas, Santa Fe, juillet 1936, Asoc. Quím. Argen. décembre 1936.

(Instituto de Investigaciones Científicas y Tecnológicas.
Facultad de Química Industrial y Agrícola.
Universidad Nacional del Litoral. Santa Fe. Argentina.)

N° 120. — Contribution à l'étude des hydrocarbures aliphatiques optiquement actifs. Quelques expériences préliminaires; par MM. Denis DUVEEN et Joseph KENYON.

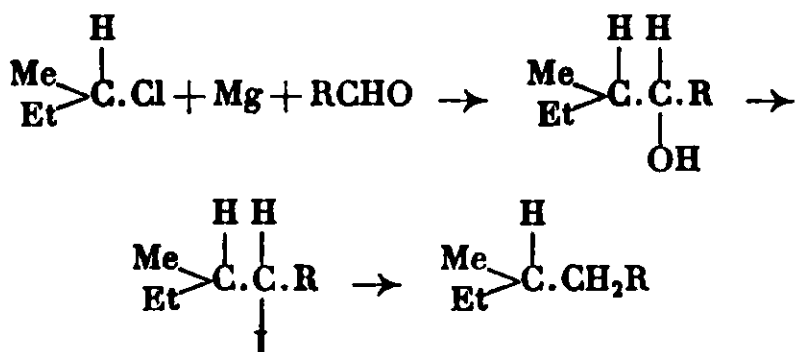
(11.3.1938.)

Un essai pour préparer des hydrocarbures aliphatiques simples optiquement actifs, par dédoublement et halogénéation subséquente et réduction d'alcools secondaires convenablement choisis, n'a pas conduit aux résultats requis. Ce doit être dû probablement, à ce que les méthodes de dédoublement employées agissaient presque exclusivement sur l'atome de carbone auquel est attaché le groupe hydroxylé.

Notre synthèse rendant symétrique cet atome de carbone n'est pas applicable.

On a émis, de temps à autre, de nombreuses considérations concernant l'effet du solvant sur le pouvoir rotatoire naturel d'un solide en solution. Cet effet est souvent très important; bien qu'en général on puisse dire que la valeur de la constante diélectrique

du solvant soit en relation directe avec le pouvoir rotatoire de la solution, cette relation n'est nullement simple. De nombreux auteurs se sont efforcés à plusieurs reprises d'éclaircir ce point (1, 2, 3, 4, 5, 6). L'examen des travaux faits antérieurement nous a semblé indiquer que la plupart d'entre eux n'échappent pas aux inconvénients que nous avons résumés dans un mémoire précédent (7); ces défauts sont liés essentiellement à la nature compliquée des molécules de presque tous les composés choisis pour ces études. Les nombreux alcools secondaires que l'un de nous a préparés et dédoublés avec divers collaborateurs ne se prêtent pas à l'étude envisagée, car ils contiennent un groupe hydroxyle qui rend possible une association. Pour échapper à cette objection et pour profiter en même temps de l'avantage que l'on trouve à utiliser des corps relativement simples, nous avons entrepris la préparation d'une série d'hydrocarbures aliphatiques simples et optiquement actifs. La méthode imaginée peut se présenter par le schéma suivant :



Le carbinol doit être dédoublé dans chaque cas, et les deux dernières opérations de la synthèse se font sur des corps optiquement actifs. En utilisant l'aldéhyde propionique et ses homologues supérieurs, nous espérons préparer une série homologue de composés convenables. Dans les expériences décrites au cours du présent mémoire, nous avons employé les aldéhydes propionique et *n*-butyrique.

Les carbinols éthyl- et propyl-*sec*-butyl- ainsi préparés s'obtiennent facilement sous forme optiquement active. Les pouvoirs rotatoires mesurés pour l'hydrocarbure (3-méthyl heptane) obtenu du propyl-*sec*-butyl-carbinol et, dans le cas du éthyl-*sec*-butyl-carbinol, pour l'alcool secondaire même, étaient très faibles (voir partie expérimentale).

Ces corps se prêtaient donc mal à l'étude étendue et exacte que nous projetions; à cet égard nos résultats constituent un échec. Ajoutons que ce problème est à l'étude par d'autres méthodes, avec des résultats plus satisfaisants. Les résultats du présent mémoire semblent indiquer que le dédoublement par les méthodes habituelles qui se sont montrées si efficaces dans le cas des alcools secondaires qui ne contiennent qu'un atome de carbone asymétrique, conduisent, si on les applique à un alcool secondaire qui en contient un deuxième, à un dédoublement qui porte exclusivement sur l'atome de carbone auquel est attaché le groupe hydroxylique.

Comme les deux carbinols contiennent chacun deux atomes de carbone asymétriques, nous avons examiné avec soin leurs esters phtaliques acides, car la théorie prévoit dans les deux cas la possibilité de deux isomères géométriques. Il est alors intéressant de signaler que nous avons trouvé deux formes isomères de l'ester phtalique acide de l'éthyl-*sec*-butyl-carbinol, dont les points de fusion sont respectivement 95° et 81°, et qui semblent se produire en quantité égale. Par contre, des cristallisations fractionnées faites soigneusement sur l'éther phtalique acide du propyl-*sec*-butyl-carbinol, n'ont aucunement réussi à mettre en évidence plus d'une forme de cet ester. Nous désirons encore signaler un fait concernant les deux formes isomères; bien que chacune d'elles donne facilement des sels avec des alcaloïdes (voir partie expérimentale), seul le moins soluble peut être dédoublé par cristallisation fractionnée de son sel.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

d.l-n-propyl-sec-butyl-carbinol.

Cet alcool secondaire a été obtenu, avec 62 0/0 de rendement, par interaction du chlorure *sec*-butylmagnésium et de l'aldéhyde *n*-butyrique (0,9 mol.). Il bout à 70° sous 15 mm., et à 159-160° sous pression ordinaire. (Rhinesmith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 597 donne Eb. : 157-163° sous pression ordinaire).

d.l- Phtalate acide de n-propyl-sec-butyl-carbinol $C_{16}H_{22}O_4$.

Cet ester a été préparé avec de très bons rendements en chauffant plusieurs heures à 60-70° le carbinol (130 g.) avec une suspension d'anhydride phtalique (148 g.) dans la pyridine (90 g.). L'addition d'un excès d'acide chlorhydrique dilué à froid conduit à la séparation de l'ester acide sous forme d'une huile qui ne tarde pas à se solidifier. Après recristallisation dans un mélange de sulfure de carbone et d'éther de pétrole, on a obtenu des cristaux informes (F. 52°).

(P. M. trouvé par titrage avec $OHNa$: 276; calculé pour $C_{16}H_{22}O_4$: P. M. 278).

(—) *Phtalate acide de n-propyl-sec-butyl-carbinol* $C_{16}H_{22}O_4$.

Une solution de *d.l*- ester acide (150 g.) dans l'acétone (700 cm³) a été additionnée de brucine (275 g.) à chaud. Par refroidissement de la solution, se sont déposés des cristaux (160 g.) du sel de brucine du (+) phtalate acide. Il a fallu 1.100 cm³ d'acétone pour le dissoudre, et après trois recristallisations, on a atteint la constance du pouvoir rotatoire. Il se présente en cristaux en forme de diamant, de F. 159° (décomp.). La décomposition de ce sel par l'acide chlorhydrique dilué a fourni le (+) phtalate acide de *n*-pro-

pyl-sec-butyl-carbinol de P. 55° et ayant les pouvoirs rotatoires suivants :

Solvants	C 0/0	$[\alpha]_{D, 5893}$	$[\alpha]_{D, 5780}$	$[\alpha]_{D, 5461}$	$[\alpha]_{D, 4358}$
Pyridine	4,8025	+ 13,9°	+ 15,2°	+ 17,15°	+ 28,8°
CHCl ₃	4,965	12,9	13,8	15,8	26,3
CS ₂	4,405	16,1	18,1	19,9	31,0

(+) *n*-propyl-sec-butyl-carbinol.

Le (+) ester phtalique acide (62 g.) a été saponifié avec HOK (45 cm³ : 40° Baumé) et l'alcool libéré séparé par entraînement à la vapeur d'eau. Celui-ci bout à 70° sous 16 mm. et a les pouvoirs rotatoires suivants :

$[\alpha]_{D, 5893}$	+ 9,08	$[\alpha]_{D, 5461}$	+ 10,60°
$[\alpha]_{D, 5780}$	+ 9,48	$[\alpha]_{D, 4358}$	+ 17,53°

(*l* = 1 dm.) à la température ordinaire.

A partir de ces chiffres, on trouve $[\alpha]_{4358} / [\alpha]_{5461} = 1,65$ qui est l'ordre de grandeur normal pour une substance possédant un centre d'activité optique. Un spécimen retransformé en ester phtalique acide a donné un produit de $[\alpha]_{5893} = + 13°, 7$ (*i* = 2 dm. *c* = 4,954 0/0) dans le chloroforme, ce qui prouve qu'il n'y a eu aucune racémisation lors de la saponification.

(+) 3-méthyl-heptane.

L'iode (13 g.) a été lentement additionné à une suspension de phosphore rouge (2 g.) dans le (+) carbinol (10 g.). Le mélange a été chauffé à 60° pendant environ 2 heures après complète addition de l'iode, puis refroidi et repris par l'éther. L'excès d'iode a été éliminé par lavage avec une solution d'hyposulfite de sodium, et le phosphore par filtration.

De la poudre de zinc (13 g.) préalablement traitée par une solution de sulfate de cuivre, a été alors ajouté à la solution étherée ainsi obtenue que l'on a ensuite additionnée lentement d'acide chlorhydrique (40 cm³ ac. conc. + 40 cm³ eau). Enfin on a ajouté 2 g. de magnésium pour aider à la complète réduction de l'iodure. De cette façon on a obtenu le 3-méthyl-heptane Eb. : 118°.

$$n_D^{20} 1,4060; [\alpha]_{5893}^{20} = + 0,59°, [\alpha]_{5780}^{20} = + 0,86°, [\alpha]_{4858}^{20} = + 1,09°;$$

$$[\alpha]_{5461}^{20} = + 0,72° \quad (l = 1 \text{ dm}) \text{ d'ou } [M]_{5893}^{20} = + 0,93°$$

(Welt, *Ann. Chim.* (7) 6, 121, donne $n_D^{25} = 1,4022$).

Puisque Levene (*J. Organic Chemistry*, 1936, 1, 103) a calculé $[M]_{5893}^{25} = 11°, 4$, comme pouvoir rotatoire maximum pour ce composé, le 3-méthyl-heptane préparé par cette méthode ne possède seulement que 8 0/0 de son activité optique.

(—) Phtalate acide de *n*-propyl-sec-butyl-carbinol C₁₆H₂₂O₄.

A partir des fractions plus solubles de son sel de brucine on a obtenu le (—) + *d.l.*-ester phtalique acide avec $[\alpha]_{5493} = - 3°, 04$

($l = 2$ dm. $c = 5000$ 0/0) dans le chloroforme. Celui-ci a donné un sel de strychnine cristallisé qui, après deux recristallisations dans l'alcool éthylique, a formé un phtalate acide de pouvoir rotatoire constant. On a décomposé ce sel de strychnine en le versant dans de l'ammoniaque diluée; la strychnine qui est précipitée a été séparée par filtration, et l'éther acide a été alors obtenu par acidification du filtrat avec de l'acide chlorhydrique dilué. Cet ester avait F. 51-52° et les pouvoirs rotatoires suivants :

$[\alpha]_{5893} = -13,7^\circ$, $[\alpha]_{5780} = -15,1^\circ$, $[\alpha]_{5461} = -17,2^\circ$, $[\alpha]_{4338} = -28,5^\circ$ ($l = 2$ dm., $c = 1,952$ 0/0) en solution chloroformique.

(—) *n-Propyl-sec-butyl-carbinol*.

La saponification du (—) phtalate acide d'une manière semblable à celle décrite pour le (+) ester a conduit à l'isolement du (—) alcool qui avait Eb.₁₆ : 70° 16 mm. et les pouvoirs rotatoires suivants à la température ordinaire :

$[\alpha]_{5893} = -4,53^\circ$, $[\alpha]_{5780} = -4,71^\circ$, $[\alpha]_{5461} = -5,23^\circ$, $[\alpha]_{4338} = -8,76^\circ$ ($l = 0,5$ dm.).

d.l-Ethyl-sec-butyl-carbinol.

Ce alcool a été préparé, avec 65 0/0 de rendement, par interaction de chlorure-sec-butyl-magnésium et d'aldéhyde propionique. Il avait Eb. : 58-60° sous 15 mm. et Eb. : 147-149° sous pression ordinaire. (Fourneau et Tiffeneau, *C. R.*, **145**, 487 donnent Eb. : 149-150°).

d.l-Phtalate acide de l'éthyl-sec-butyl-carbinol $C_{15}H_{20}O_4$.

L'ester acide a été obtenu avec un bon rendement en chauffant au bain-marie pendant 2 heures des quantités équimoléculaires d'alcool, d'anhydride phtalique et de pyridine, puis en décomposant le produit après refroidissement par de l'acide chlorhydrique dilué et froid. Le produit brut séché, qui fondait à 77-86°, a donné, après deux recristallisations dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, une récolte de petites aiguilles cristallines (F. 94-96°) d'une variété de l'ester phtalique acide moins soluble et de point de fusion plus élevé que nous appelons la variété (α).

Trouvé par titrage avec HONa, P. M. = 262; calculé pour $C_{15}H_{20}O_4$, P. M. = 264.

Par concentration des eaux-mères, on a obtenu des cristaux d'une variété (β) plus soluble, qui recristallise dans le sulfure de carbone en rhomboèdres compacts, irréguliers, F. 81-82°.

Trouvé par titrage avec HONa, P. M. = 263; calculé pour $C_{15}H_{20}O_4$, P. M. = 264.

Ces deux isomères ont été obtenus en quantités approximativement égales. L'éther (β) a donné des sels cristallins avec la brucine, la strychnine et la quinidine, mais ceux-ci n'ont pu être dédoublés par cristallisations fractionnées.

(+) *Phtalate acide de l'éthyl-sec-butyl-carbinol* $C_{15}H_{20}O_4$.

On a dissous la brucine (220 g. dans une solution du *d.l.*-ester phtalique acide (135 g.) de F. 94-96° dans de l'acétone chaud (1 litre). Le sel de brucine (220 g.) qui, par refroidissement, s'est séparé en groupes hémisphériques de fines aiguilles Eb. : 161-162° a été recristallisé 4 fois dans l'acétone (1200) jusqu'à ce que le pouvoir rotatoire de l'ester phtalique acide libéré soit constant. La décomposition de ce sel a donné le (+) phtalate acide d'éthyl-sec-butyl-carbinol F. 91-92° et ayant les pouvoirs rotatoires suivants :

$$[\alpha]_{5893}^{20} = +2,80^\circ, [\alpha]_{5461}^{20} = -3,30^\circ \quad (l = 2 \text{ dm}, c = 5,00)$$

en solution de sulfure de carbone.

Le pouvoir rotatoire de cet ester n'a pas été changé après deux recristallisations dans le sulfure de carbone contenant une petite quantité d'éther de pétrole. D'autre part, le pouvoir rotatoire d'un échantillon de (+) + *d.l.*-ester de $[\alpha]_{5461}^{20} = +2^\circ,30$ a été amené à $[\alpha]_{5461}^{20} = +3^\circ,20$ par recristallisation dans ce même solvant.

(—) *Phtalate acide d'éthyl-sec-butyl-carbinol* $C_{15}H_{20}O_4$.

Les différents échantillons de (—) + *d.l.*-esters phtaliques acides obtenus par décomposition des fractions plus solubles de sel de brucine, ont eu, après recristallisation dans le sulfure de carbone et l'éther de pétrole, F. 91-93° et les pouvoirs rotatoires suivants :

$$[\alpha]_{5893}^{20} = -2,8^\circ, [\alpha]_{5361}^{20} = -3,6^\circ, [\alpha]_{4338}^{20} = -6,40^\circ \quad (l = 2 \text{ dm}, c = 5,090 \text{ g/g})$$

en solution de sulfure de carbone.

On a aussi préparé un sel de quinidine ; mais le dédoublement par cristallisations fractionnées de celui-ci s'effectuait moins rapidement que dans le cas du sel de brucine.

(—) *Ethyl-sec-butyl-carbinol*.

Le (—) ester phtalique acide (13 g.) a été mélangé avec un léger excès de la quantité théorique d'une solution de 5 N de soude, et le carbinol libéré a été entraîné à la vapeur d'eau. Il avait Eb.₄₁ : 51° et les pouvoirs rotatoires suivants :

$$[\alpha]_{5893}^{20} = -0,55^\circ; [\alpha]_{5461}^{20} = -0,67^\circ; [\alpha]_{4358}^{20} = -1,10^\circ \quad (l = 0,23 \text{ dm})$$

(—) *3-Méthyl-4-chloro-hexane*.

Le (—) alcool (15,5 g.) a été dissous dans l'éther de pétrole (75 cm³) et la solution lentement additionnée d'un mélange bien refroidi de chlorure de thionyle (45 g.) dans l'éther de pétrole (50 cm³). Le (—) chlorure avait par distillation du produit de la réaction, avait

$$p. e. 37^\circ/15 \text{ mm. et } [\alpha]_{5893}^{20} = -1,19^\circ \quad (l = 0,5 \text{ dm})$$

BIBLIOGRAPHIE

- (1) BIOT, A. C. P., 1844, 40, 885.
- (2) LANDOLT, *Ann.*, 1877, 189, 241.
- (3) PATTERSON, *J. Chem. Soc.*, 1901, 78, 180; 1904, 85, 756; 1908, 93, 1849.
- (4) LOWRY et AUSTIN, *Phil. Trans. Roy. Soc. Londres*, 1922, A, 222, 267.
- (5) SCHRIEB, *Ber.*, 1926, 59, 2617.
- (6) RULE et ses collaborateurs dans une série de mémoires dans le *J. Chem. Soc.*, 1924-1937.
- (7) DUVEEN et KENYON, *Bull. Soc. Chim.*, 1987, , .

(Laboratoire de Chimie organique. Collège de France, Paris.)
Department of Chemistry. Battersen Polytechnic. Londres.)

N° 121. — La sulfonation des hydrocarbures aryliques, à froid ; par I. TANASESCU et M. MACAROVICI.

(15.3.1988.)

On a effectué la sulfonation du benzène, chlorobenzène, bromobenzène et toluène à l'aide d'acide sulfurique 1,84 à froid, en indiquant la possibilité d'obtenir directement les acides sulfoniques respectifs. A cette occasion, on a observé que l'acide *p*-chlorobenzènesulfonique fond à 92-93° et non pas à 68° comme il est indiqué dans la littérature. Il s'agit probablement, dans notre cas, d'un acide sulfonique anhydre.

A l'occasion des études faites sur la condensation des aldéhydes benzoliques, nitrés en ortho, avec les hydrocarbures aryliques, sous l'action de l'acide sulfurique concentré, nous avons constaté la formation de substances acidulaires, très hygroscopiques et qui fondent aux environs de 100° (1). En considérant de plus près ces substances, nous avons pu préciser qu'il s'agit de dérivés sulfoniques des hydrocarbures aryliques correspondantes. Par l'étude de cette réaction, nous sommes arrivés aux conclusions suivantes :

1° Par l'action de l'acide sulfurique concentré, 1,84 sur le benzène, à la température ambiante (22°), pendant 24 heures, on obtient l'acide benzènesulfonique dont la plus grande partie est dissoute dans la couche inférieure, sulfurique. On l'en extrait sous la forme de sel de sodium, par traitement de cette solution sulfurique avec une solution concentrée de ClNa. De la couche benzénique, supérieure, dépose une petite quantité d'acide benzènesulfonique, libre, très pur, F. 52-53°.

Nous avons constaté que le rendement en acide benzènesulfonique est influencé tant par la qualité du benzène que par la nature de l'acide sulfurique employé. En général, on observe le fait très curieux que si l'on emploie un benzène très pur, exempt de thiophène et de l'acide sulfurique additionné de 7 0/0 de SO₃, le rendement en acide benzènesulfonique est moins satisfaisant.

2° Par l'action de l'acide sulfurique 1,84 sur le chlorobenzène,

dans les mêmes conditions, on obtient exclusivement l'acide *p*-chlorobenzènesulfonique, dont le point de fusion trouvé par nous est 92-93° en total désaccord avec le point de fusion 68° donné pour cette substance dans la littérature (2). Il est très probable que dans nos conditions expérimentales on obtient un acide parfaitement anhydre. La constitution de l'acide *p*-chlorobenzènesulfonique obtenu par nous a été déterminée à l'aide du chlorure de l'acide qui fond à 53° en parfait accord avec le point de fusion donné pour cette substance dans la littérature (3). L'analyse aussi confirme sa constitution ;

3° Par l'action de l'acide sulfurique 1,84, sur le bromobenzène, dans les mêmes conditions, on obtient l'acide *p*-bromobenzènesulfonique, F. 88-90° en accord avec le point de fusion, trouvé par Garrik (4). Le chlorure d'acide est aussi identique avec celui décrit dans la littérature, avec un point de fusion 75-76° (5) ;

4° Par l'action de l'acide sulfurique 1,84 sur le toluène, dans les mêmes conditions, on obtient exclusivement l'acide *p*-toluènesulfonique, sans trace de sulfone. Par recristallisation dans le chloroforme, on obtient l'acide pur, F. 103-104°. On l'a identifié aussi par le chlorure d'acide qui est identique avec celui décrit dans la littérature.

Dans les cas étudiés plus haut, nous avons observé que l'humidité facilite la cristallisation des acides sulfoniques.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

L'acide benzènesulfonique. $C_6H_5O_3S$.

1° 39 g. de benzène puriss. cristallisable (80-82°), (fabrication Schuchardt) et 49 g. de SO_4H_2 1,81, sont mis dans un ballon parfaitement desséché et bien bouché. On agite quelques minutes énergiquement et laisse ensuite en repos, à la température ambiante 48 heures. Après ce laps de temps on décante la couche benzénique, supérieure dans un flacon bien desséché et laisse passer en même temps quelques gouttes de SO_4H_2 de la couche inférieure. Après environ 1 heure des cristaux blancs apparaissent, en aiguilles fines, longues, qu'on filtre en ayant soin d'éviter le plus possible l'humidité. Les cristaux filtrés sont desséchés sous vide, dans un dessiccateur à SO_4H_2 . Assez souvent, à cause de l'humidité de l'atmosphère, les cristaux se liquéfient. Par dessiccation sous vide sur SO_4H_2 , les cristaux se forment de nouveau. Cependant l'acide benzènesulfonique, parfaitement sec, est suffisamment résistant envers l'humidité de l'atmosphère, de sorte qu'on peut le manipuler assez commodément pour déterminer son point de fusion. On peut le purifier par recristallisation dans le moins possible de benzène. F. 52-53°.

La plupart de l'acide benzènesulfonique est dans la couche sulfurique. On l'en extrait sous forme de sel de sodium en versant goutte à goutte cette solution sulfurique dans une solution concentrée de $ClNa$ en excès (refroidissement!). Le sel de sodium dépose sous la

forme d'une masse soyeuse, blanche, qu'on filtre et dessèche à 100°. Rendement : 52 g. de sel de sodium ;

2° Si l'on fait la sulfonation à partir des mêmes quantités et exactement dans les mêmes conditions expérimentales exprimés ci-dessus, mais en employant un acide sulfurique 1,84 additionné de 7 0/0 SO_3 et du benzène très pur (pour l'analyse) le rendement en sel de sodium n'est que de 25,5 g ;

3° Si l'on emploie du benzène pur (80-82°) et SO_4H_2 1,84 avec 7 0/0 SO_3 , le rendement en sel de sodium est de 33,75 g ;

4° Si l'on emploie du benzène très pur (pour l'analyse), et SO_4H_2 1,84, le rendement en sel de sodium est de 39 g.

L'identification du sel de sodium a été faite en préparant le chlorure de l'acide benzènesulfonique par l'action du Cl_5P , et à partir de ce dérivé on a préparé l'amide par l'action du carbonate de sodium F. 155° (6).

L'acide p-chlorobenzènesulfonique. $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{ClS}$.

On procède exactement comme dans le cas précédant, en employant 38 g. de chlorobenzène et 33 g. de SO_4H_2 1,84. L'acide p-chlorobenzénique qui dépose de la solution de chlorobenzène, est recristallisé dans le chloroforme. F. 92-93°.

De la solution sulfurique, on obtient le sel de sodium en versant cette solution dans 25 cm^3 de solution de chlorure de sodium, saturée. Cristaux soyeux, blancs. Rendement : 7 g.

Le chlorure de l'acide p-chlorobenzènesulfonique préparé d'après les indications de la littérature (3), fond à 53°.

Les analyses élémentaires indiquent que l'acide p-chlorobenzènesulfonique préparé par nous est parfaitement anhydre.

Analyse. — $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{ClS}$. — Calculé : S, 16,65. — Trouvé : 16,62.

L'acide p-bromobenzènesulfonique. $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3\text{BrS}$.

On procède exactement comme dans le cas précédant, en employant 78,5 g. de bromobenzène et 49 g. de SO_4H_2 1,84. L'acide p-bromobenzènesulfonique qui dépose de la solution de bromobenzène est recristallisé dans le chloroforme. F. 88-90°, en accord avec les données de la littérature (4). De la solution sulfurique, on peut extraire avec du bromobenzène, encore une quantité appréciable de l'acide p-bromobenzènesulfonique.

Le sel de sodium de cet acide s'obtient en versant (avec refroidissement !) la solution sulfurique dans 40 cm^3 d'une solution de ClNa saturée. On obtient de la sorte 12 g. de sel de sodium de l'acide p-bromobenzènesulfonique.

Le chlorure de l'acide a été préparé d'après les indications de la littérature (5). F. 75-76°.

Analyse. — $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3\text{BrS}$. — Calculé : S, 13,52. — Trouvé : 13,68.

L'acide p-toluènesulfonique. $C_7H_8O_3S$.

23 g. de toluène et 25 g. de SO_4H_2 1,84, sont agités énergiquement pendant 10 heures. On laisse ensuite en repos, à la température ambiante, 24 heures. On décante la couche supérieure, toluénique et laisse passer aussi quelques gouttes de SO_4H_2 de la couche inférieure. Dans la solution toluénique se forment des cristaux d'acide p-toluènesulfonique qu'on recristallise dans le chloroforme. F. 103-104°.

La solution sulfurique, traitée avec quelques centimètres cubes d'eau, se prend dans une masse cristalline formée exclusivement d'acide p-toluènesulfonique qu'on filtre à l'aide d'un entonnoir en verre filtrant (Iena).

Si la réaction entre l'acide sulfurique et le toluène, à la température ambiante, est prolongée plusieurs jours, par addition d'une petite quantité d'eau, le contenu du ballon se prend en masse cristalline.

Le sel de sodium ainsi que le chlorure de l'acide p-toluènesulfonique ont été préparés d'après les indications classiques donnés dans la littérature, et on a prouvé de la sorte l'identité de ces substances.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) I. TANASESCU et M. MACAROVICI, *Bull. Soc. Chim. France* (4), 1933, 53, 372.
- (2) F. KRAFFT et W. WILKE, *Ber.*, 1900, 33, 3208.
- (3) C. GOSLICH, *Ann.*, 1875, 180, 107.
- (4) GARRICK, *Z. Chem.*, 1869, p. 549.
- (5) H. HÜBNER et J. ALBERG, *Ann.*, 1870, 156, 326.
- (6) L. GATTERMANN, *Die Praxis de organis. Chem.*, 25^e Edition, p. 194.

(Laboratoire de Chimie Organique
de l'Université de Cluj, Roumanie.)

N° 122. — Le dosage de traces d'arsenic par hydrogénation électrolytique : étude expérimentale du mécanisme de la technique : comparaison à l'hydrogénation chimique ; par MM. Henri GRIFFON et Jacques THURET.

(17.3.1938.)

L'étude expérimentale de la technique de dosage de l'arsenic par électrolyse réalisée avec la méthode utilisée antérieurement pour expliquer le mécanisme de l'hydrogénation chimique montre que :

1° Le dégagement de l'hydrogène s'effectue à débit constant quelle que soit la quantité d'arsenic, contrairement à ce qui se passe dans l'hydrogénation chimique ;

2° La courbe représentant le dégagement de l'arsenic est caractérisée par un maximum correspondant sensiblement à la longueur des taches de la gamme étalon et fonction de la quantité d'arsenic, comme dans l'hydrogénation chimique.

En définitive, les deux méthodes diffèrent essentiellement par l'allure du dégagement de l'hydrogène ; elles sont comparables en ce qui concerne la libération de l'arsenic, la formation des taches et la sensibilité. L'une nécessite un appareillage fixe et coûteux et semble d'un emploi plus général que l'autre dont l'appareillage est très simple mais qui ne s'applique pas, sans étude préalable, et sans artifice, au dosage de traces d'arsenic sur des prises d'essai contenant plus de 1 g. de sels neutres.

De très nombreuses techniques de dosage de faibles quantités d'arsenic transforment, dans un premier temps, l'arsenic en hydrogène arsénié. Ce gaz passant ensuite sur un papier imprégné de sels de mercure ou d'argent produit sur ce papier une tache de coloration jaune brun dont l'intensité et la longueur sont fonction de la quantité de métalloïde mise en œuvre.

La plupart des méthodes mettent à profit la formation des taches sur le chorure mercurique ; elles se classent par ailleurs, en deux groupes, selon que l'hydrogénation de l'arsenic est effectuée par voie chimique ou par voie électrolytique. Mais, quel que soit le procédé d'hydrogénation employé, ces méthodes sont comparatives : la tache obtenue avec la quantité d'arsenic à déterminer est comparée à une gamme de taches étalons constituées avec des quantités croissantes et connues d'arsenic, dans des conditions aussi bien définies et constantes que possible.

C'est pour fixer quelques-unes de ces conditions, que nous avons été amenés précédemment [Henri Griffon et Maurice Buisson (1)] à étudier le mécanisme de la libération de l'arsenic et celui de la formation des taches en ce qui concerne la technique de J. Cribier (2) bien connue en France et qui utilise l'hydrogénation chimique (attaque de l'acide sulfurique par le zinc).

Avec les principes et les moyens mis en œuvre dans ce premier travail, nous avons effectué une étude semblable de la méthode d'hydrogénation électrolytique, que nous exposons dans ce mémoire, constitué essentiellement, par la description de la méthode étudiée, par la relation des résultats obtenus et par la comparaison du mécanisme des deux méthodes d'hydrogénation.

I. — TECHNIQUE UTILISÉE POUR LE DOSAGE DE L'ARSENIC PAR HYDROGÉNATION ÉLECTROLYTIQUE.

La technique que nous avons utilisée est inspirée de celle de Thorpe (3).

L'arsenic est amené, si cela est nécessaire, à la forme trivalente et hydrogéné sous l'action de l'hydrogène naissant produit par électrolyse de la solution arsenicale. L'hydrogène arsénié formé passe, après purification convenable, sur une bande de papier imprégnée de chlorure mercurique pour y former une tache dont la longueur dépend de la quantité d'arsenic libéré.

La technique comprend donc les trois temps suivants :

- 1°) Transformation éventuelle de As^{V} en As^{III} .
- 2°) Hydrogénation de As^{III} en AsH_3 et formation des taches.
- 3°) Interprétations des taches obtenues en vue du dosage.

Premier temps. — Transformation de As^{V} en As^{III} .

La prise d'essai de solution arsenicale (contenant de l'arsenic sous forme pentavalente si cette solution provient, par exemple, de la reprise par l'eau d'un résidu de minéralisation de matière organique), d'un volume maximum de 60 cm³, doit contenir au moins 4 cm³ d'acide sulfurique pur et au plus 0,1 mg. d'arsenic, quantité maxima susceptible d'être dosée. Elle est introduite dans une fiole conique et additionnée de 0,5 cm³ d'une solution de chlorure stanneux à 75 0/0 dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, puis portée à l'ébullition pendant 15 à 20 secondes. On refroidit et étend à 75 cm³ environ avec de l'eau distillée.

Il convient d'utiliser les réactifs aux doses indiquées car un excès de chlorure stanneux ainsi que d'acide sulfurique favorisent la formation de mousses susceptibles de perturber les opérations, soit en obstruant le tube de dégagement de l'appareil à électrolyse, soit en augmentant la surface de l'électrode de plomb sur laquelle elles se déposent.

Deuxième temps. — Hydrogénation de As^{III} en AsH_3 et formation des taches.

Cette hydrogénation réalisée au moyen de l'électrolyse nécessite l'appareillage et les réactifs suivants :

A) Electrolyseur (fig. 1).

Le bac à électrolyse est constitué par un becher *B* de 300 cm³ environ, dans lequel est placé un vase poreux *D*, en terre réfractaire, cylindrique de 75 cm³ de capacité (100 mm. de hauteur et 40 mm. de diamètre extérieur). L'électrolyte, placé en *E*, est de l'acide sulfurique à 2,5 0/0.

L'anode *A*, extérieure au vase poreux, est une feuille de platine



Fig. 1

de 25 mm. $\times$ 62,5 mm. $\times$ 0,5 mm., terminée par une tige cylindrique de 2 mm. de diamètre et 60 mm. de long (*).

La cathode *C*, placée à l'intérieur du vase poreux, est un tube cylindrique de plomb pur de 45 mm. de hauteur et 25 mm. de diamètre extérieur constitué par l'enroulement d'une feuille de 1 mm. d'épaisseur. Elle est prolongée par une tige cylindrique de 60 mm. de longueur et de 3 mm. de diamètre.

Cette cathode est entourée d'un tube de verre *G* échancré à sa partie inférieure en forme de collerette pour permettre la communication entre les liquides intérieur et extérieur, et fermé à la partie supérieure par un bouchon de caoutchouc traversé par la tige de la cathode.

Les gaz dégagés à la cathode sont recueillis et purifiés par passage sur du papier imprégné d'acétate de plomb maintenu entre deux tampons de coton placés dans un tube vertical *F* en verre. Ce tube *F*, de 20 mm. de diamètre et 70 mm. de long, est prolongé à sa partie inférieure par un tube plus étroit traversant le bouchon qui ferme le cylindre *G*. Il est à son tour obturé en haut par un bouchon de caoutchouc traversé par un tube recourbé de 3 mm. de diamètre intérieur. La partie horizontale de ce tube reçoit le papier réactif au chlorure mercurique.

B) Réactifs employés.

a) *Papier à l'acétate de plomb*. — Ce papier destiné à arrêter l'hydrogène sulfuré produit au cours de l'électrolyse et dont la présence générerait la formation de la tache arsenicale se prépare ainsi :

Des bandes de papier filtre ordinaire de 5 mm. de largeur, sont pliées en accordéon et mises dans le tube *F* sur un petit tampon de coton de verre qui en occupe le fond et imprégnées avec 1 à 2 cm³ de solution à 2 0/0 d'acétate de plomb.

b) *Papier au chlorure mercurique*. — La préparation de ce papier doit être faite très soigneusement, comme il suit, par imprégnation, avec une solution de chlorure mercurique à 5 0/0 dans l'alcool à 75° (*). Nous avons utilisé pour toutes nos expériences le papier Canson (**) pour lavis, découpé en feuilles de 15 $\times$ 18 cm. Les feuilles sont mises à tremper dans la solution mercurique pendant une heure en ayant soin, au début, de les débarrasser des bulles d'air (en y promenant le doigt) qui empêcheraient une parfaite imprégnation. Le papier est ensuite suspendu, à l'obscurité, jusqu'à complète dessiccation, ce qui demande 2 ou 3 heures.

On sait, par ailleurs, que très fréquemment les taches arsenicales produites sur les bandes de papier réactif ne présentent pas des

(*) Le poids de l'anode en platine utilisée était d'environ 4 g.

(*) La dissolution du chlorure mercurique est favorisée par un léger chauffage ; la solution est filtrée sur un tampon de coton, directement dans la cuve photographique où aura lieu l'imprégnation du papier.

(**) Ce papier nous a donné d'aussi bons résultats que le papier Whatman préconisé par Cribier ; il a sur ce dernier l'avantage d'être moins coûteux.

longueurs identiques sur les deux faces. Cette cause d'incertitude peut être éliminée en marquant, comme nous l'avons déjà proposé (1) les deux faces du papier d'un signe distinctif afin de pouvoir, sans erreur, observer toujours les taches d'un même côté. Il y a également intérêt à faire produire les taches sur des zones de papier aussi semblables que possible. Ces conditions sont réalisées de la façon suivante :

Un trait parallèle à chaque petit côté des feuilles imprégnées est tracé au crayon à 1 cm. des bords et sur une seule face. Chaque feuille est ensuite découpée, en bandes de 3 mm. exactement de large dans toute la longueur. Les bandes ainsi obtenues sont ensuite partagées en deux par le milieu.

Chaque nouvelle bande (90 mm. $\times$ 3 mm.) porte ainsi à son extrémité un trait de crayon qui servira à distinguer les deux faces. L'extrémité opposée au trait étant toujours introduite en premier dans le tube de l'appareil, les taches se produiront toujours sur des zones provenant de la même région de la feuille initiale.

Les bandes imprégnées sont conservées à l'obscurité dans un tube contenant quelques cm³ d'eau : elles sont maintenues au-dessus du liquide par un diaphragme perforé en porcelaine et sont par conséquent en équilibre hygrométrique avec l'atmosphère du tube. Nous avons en effet constaté que les papiers très légèrement humides donnent les taches les plus nettes.

c) *Acide sulfurique*, pur, procédé Bertrand pour recherches toxicologiques R. P.

Il contient au maximum 0,02 mg. d'arsenic par kilogramme.

Mode opératoire de la technique.

La solution acide arsenicale, traitée par le chlorure stanneux, est versée ainsi que les eaux de lavage, dans le vase poreux, de façon à le remplir jusqu'à 2 cm. du bord.

Il convient que l'électrolyte entourant le vase poreux atteigne toujours un niveau supérieur à celui du liquide à analyser pour éviter la diffusion de la liqueur arsenicale vers l'extérieur.

Après avoir monté les électrodes A et C, et le tube F contenant le papier à l'acétate de plomb, on introduit dans la partie horizontale du tube H une bande de papier au bichlorure de mercure qui doit occuper rigoureusement un diamètre vertical du tube.

Le bac à électrolyse est ensuite placé dans un cristalliseur plein d'eau froide afin d'éviter une élévation de la température au cours de l'opération.

Les connexions étant faites selon le schéma (fig. 2) (*), on fait passer un courant de 0,9 ampère pendant une heure. Il importe de ne pas utiliser une intensité supérieure qui produirait un courant d'hydrogène et partant d'hydrogène arsénié trop rapide au début, d'où résulteraient des taches peu nettes. Une intensité plus faible

(*) Le courant est fourni par une batterie d'accumulateurs à 5 éléments de 15 ampères-heure chacun, montés en série.

augmenterait la durée de l'électrolyse. En fait, la durée d'une heure a été choisie arbitrairement. Comme nous l'avons rappelé au début,

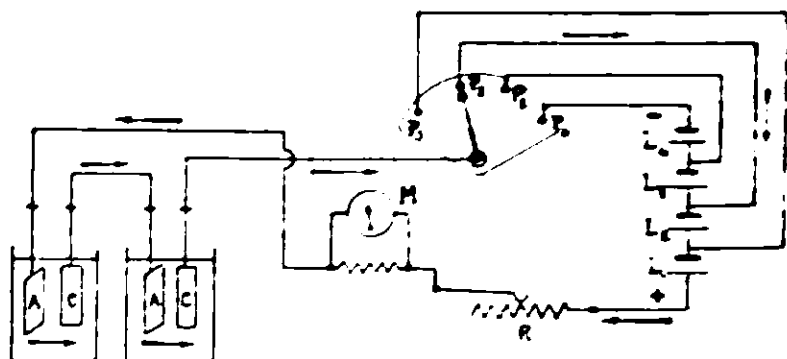


Fig. 2.

- A-C : Électrodes
 R : Rhéostat
 M : Ampèremètre shunté
 L : Batterie de 8 éléments
 P : Plot de distribution

la méthode étant comparative, il convient d'opérer toujours dans des conditions aussi identiques que possible. On peut effectuer simultanément plusieurs électrolyses en montant en série un nombre suffisant d'accumulateurs.

Troisième temps. — Interprétation des taches.

Les taches produites par l'hydrogène arsénié sur le papier au bichlorure de mercure sont jaune-brun plus ou moins foncé : elles sont atténuées par une lumière vive. En immergeant les bandes pendant quelques minutes dans une solution d'iodure de potassium à 10 0/0, elles sont intensifiées et fixées comme l'a montré J. Cribier le premier. Lorsque le biiodure de mercure formé transitoirement est éliminé, les bandes sont lavées avec de l'eau ammoniacale à 10 0/0 et séchées entre deux feuilles de papier filtre

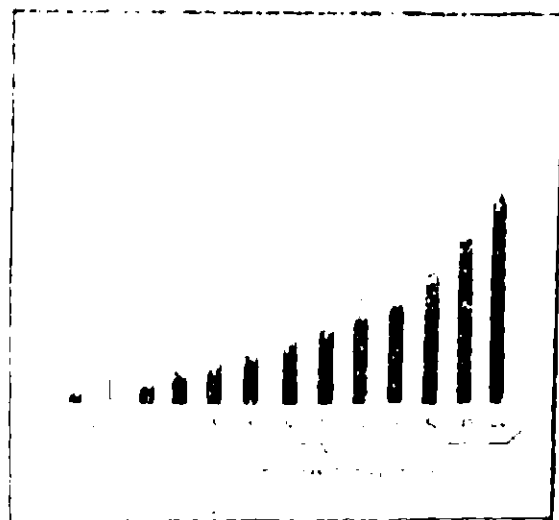


Fig. 3.

Gamme de taches étalons (largeur 3 mm.). — Durée de l'électrolyse : 1 heure.

Les taches obtenues avec la solution à doser sont comparées ensuite à une échelle de taches étalons constituées à partir de quantités connues d'arsenic variant de 0,001 à 0,100 mg. (fig. 3). Pour rendre la comparaison plus précise, on peut construire, avec la gamme étalon une courbe en fonction des longueurs des taches et de la quantité d'arsenic correspondante (fig. 4) (*). Il suffit

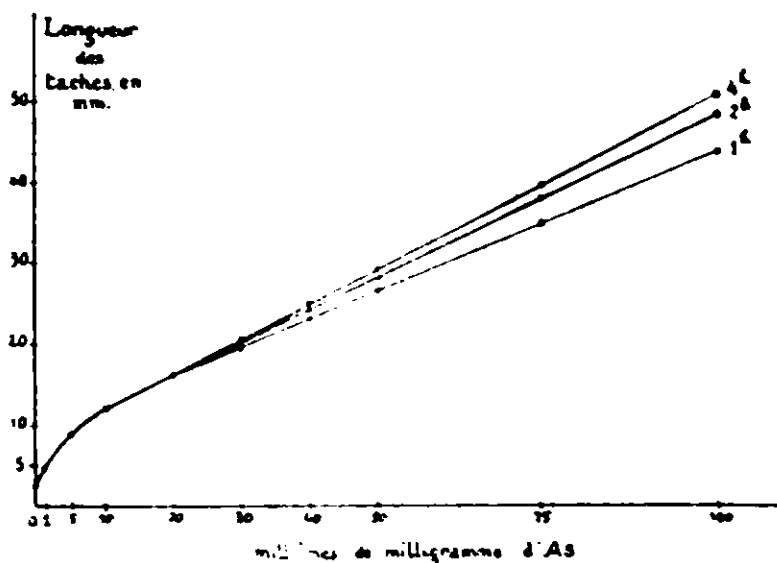


Figure 4

ensuite de reporter sur la courbe, en ordonnée, la longueur de la tache obtenue pour trouver aussitôt la quantité d'arsenic correspondante. L'usage de la courbe donne évidemment par lecture directe les quantités d'arsenic placées dans les intervalles des taches de la gamme étalon.

Les taches produites par 0,001 mg. d'arsenic mesurent environ 4 mm. ; pour des quantités plus faibles elles ne sont pas mesurables exactement.

Les très nombreux dosages effectués avec la technique décrite nous permettent d'apprécier à 5 0/0 l'erreur maxima commise sur les déterminations des quantités d'arsenic comprises entre 0,001 et 0,050 mg.

II. — ÉTUDE DU MÉCANISME DE LA MÉTHODE PRÉCÉDENTE.

Principe.

Nous avons suivi dans cette étude les principes établis précédemment pour effectuer celle de la méthode de J. Cribier qui consistent essentiellement dans la détermination, en fonction du temps, des modalités du dégagement de l'hydrogène et de la libération concomitante de l'hydrogène arsénié (1).

(*) Il est utile, pour rester constamment dans des conditions identiques, de renouveler les taches étalons servant à l'établissement de la courbe, chaque fois qu'on utilise un nouveau papier au chlorure mercurique.

Expérimentalement, ces principes s'appliquant à des milieux contenant des doses variées d'arsenic, se traduisent par le remplacement toutes les 5 minutes des bandes sensibles au chlorure mercurique et par la mesure des volumes d'hydrogène dégagés correspondants. En effectuant ces opérations pendant une heure et plus, on obtient ainsi, d'une part, en juxtaposant les taches arsenicales produites, une image représentant l'allure de la libération de l'arsenic et d'autre part les variations du débit d'hydrogène.

Dispositif expérimental.

C'est celui réalisé précédemment et décrit avec son fonctionnement dans notre mémoire de 1933. Il a été adapté très facilement sur le tube à dégagement de l'appareil à électrolyse.

Rappelons simplement qu'il permet le remplacement périodique des bandes sensibles sans que soit interrompu le courant gazeux dirigé et mesuré dans un gazomètre.

Résultats.

L'étude en fonction du temps des dégagements d'arsenic et d'hydrogène provenant de l'électrolyse de solutions sulfuriques arsenicales a été réalisée pour 0,01, 0,05, 0,1 mg. d'arsenic. Dans le tableau ci-contre, sont inscrits, en regard des quantités d'arsenic, les longueurs des taches obtenues toutes les 5 minutes ainsi que les volumes d'hydrogène dégagés correspondants (mesurés à 18°). La durée des expériences a été d'une heure; au delà, les taches données par le fractionnement sont sensiblement inappréciables en intensité et en longueur.

TABLEAU I.

Arsenic en mg.		Temps en minutes											
		5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
0,1	{ B*....	5	26	34	30	20	17	16	14	13	11	11	12
	{ H**..	25	25	30	35	30	30	25	30	30	30	30	30
0,05	{ B.....	1	13	20	18	15	10	8	6,5	5	5	4,5	5
	{ H....	25	25	30	30	30	25	35	35	45	30	30	30
0,01	{ H....		7	13,5	10	6	4,5	4	3	2,5	2		
	{ H....	30	25	30	30	30	30	30	40	30	30	30	30
Néant-H.....		25	20	30	25	30	30	35	30	30	30	30	30

* B = Longueur des bandes en m/m.

** H = Volume, en cm³, dégagé toutes les 5 minutes.

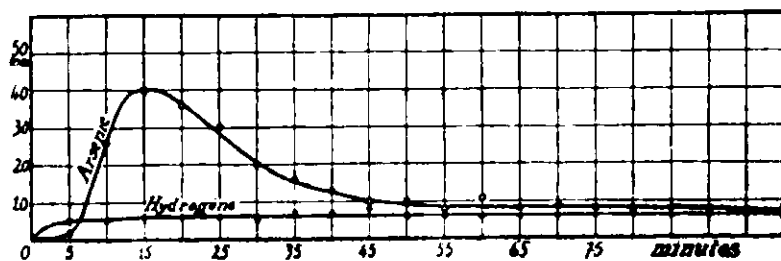


Fig. 5.

Dans la figure 5, nous avons inscrit pour 0.05 mg. d'arsenic, à titre d'exemple, et pour mieux expliciter le phénomène, la courbe des débits d'hydrogène et celle qui représente les variations de longueur des taches arsenicales. En abscisses, 2 mm. correspondent à 1 minute pour les temps, en ordonnées 2 mm. représentent 10 cm³ pour l'hydrogène et 2 mm. de longueur pour les taches.

* * *

A l'aide des résultats précédents, nous envisagerons successivement l'explication des différents points de la technique, à savoir :

a) Les caractéristiques du dégagement de l'hydrogène et de l'arsenic ;

b) Le mécanisme de la formation des taches ;

c) Dans quelle mesure la libération de l'arsenic est quantitative ;

d) L'influence des électrolytes (sels neutres) sur la libération de l'arsenic et la formation des taches.

a) *Caractéristiques des dégagements de l'hydrogène et de l'arsenic.*

1° La courbe des débits de l'hydrogène dégagé (tableau 1, *fig. 5*), mesurés toutes les 5 minutes est pratiquement une droite parallèle à l'axe des abscisses dont la distance à cet axe est la même quelle que soit la quantité d'arsenic mise en œuvre. Il n'y a là pas autre chose que la vérification de la constance du dégagement d'hydrogène produit par l'électrolyse d'une solution acide sous l'influence d'un courant électrique d'intensité invariable ;

2° Le dégagement de l'hydrogène arsénié (*fig. 5*) croît à partir du début de l'électrolyse, passe par un maximum pour décroître ensuite. Le temps au bout duquel apparaît le maximum est indépendant de la quantité d'arsenic ; il est de 15 minutes dans toutes nos expériences. Tout se passe comme si l'arsenic, en solution sous une forme volatile, était entraîné par le barbotage d'un courant d'hydrogène de débit constant à travers cette solution.

b) *Mécanisme de la formation des taches.*

Si, au lieu de juxtaposer, comme nous l'avons fait précédemment, les taches obtenues au cours du fractionnement du dégagement de l'hydrogène arsénié, on les superpose par la pensée, il est possible d'expliquer simplement comment ces taches acquièrent la longueur et l'intensité caractéristiques d'une quantité donnée d'arsenic.

I. — L'intensité de la tache résulte évidemment de l'accumulation progressive de l'hydrogène arsénié sur les premiers millimètres de la bande réactif. Ce qu'il y a de remarquable dans cette fixation c'est l'affinité considérable de l'hydrogène arsénié pour le chlorure mercurique. Les plus faibles quantités d'hydrogène arsénié, décelées par le fractionnement, tel que nous l'avons réalisé, se fixent en effet, dès le contact avec l'extrémité du papier et ne vont réagir

pins loin sur la bande que si les premières fractions de celle-ci ne portent plus, par suite de la saturation progressive, une quantité suffisante de sel mercurique.

II. — *La longueur des taches de la gamme étalon, où la même bande de papier réactif a fixé tout l'hydrogène arsénié dégagé pendant une heure est très exactement représentée par l'ordonnée du maximum de la courbe figurant le dégagement, en fonction du temps (produit 15 minutes après le début de l'électrolyse).* Cette égalité n'existe cependant que pour les doses relativement faibles, comme il résulte de l'examen du graphique donnant les longueurs de taches étalons formées sur des papiers abandonnés dans l'appareil en fonctionnement pendant 1, 2 et 4 heures.

Ce graphique montre, en effet, que les taches ne s'accroissent plus au bout d'une heure pour les quantités d'arsenic inférieures à 0,020 mg. Il n'en est plus de même pour les quantités supérieures, les accroissements alors observés étant d'autant plus grands que la durée du fonctionnement et la quantité d'arsenic sont plus élevés.

Cet accroissement de longueur des taches pour les doses un peu fortes d'arsenic peut être expliqué, par ailleurs, si l'on envisage d'un peu plus près ce qui doit se passer à la surface du papier réactif. Dès les premières minutes de l'électrolyse la longueur maxima de la tache est atteinte; le dégagement de l'arsenic se ralentit ensuite et l'étude de ce dégagement montre que les fractions successives d'arsenic se fixent sur la *première partie* de la bande de papier réactif tant que la couche superficielle de chlorure mercurique n'est pas « saturée » d'arsenic (*). Une fois la saturation et partant l'intensité maximum atteinte, l'hydrogène arsénié n'est plus fixé par les premières portions et va se fixer de plus en plus loin sur la bande provoquant en définitive le léger accroissement de longueur de la tache. Cet accroissement est, en fait, produit par des quantités minimales d'hydrogène arsénié contenu à une concentration extrêmement faible dans l'hydrogène dégagé.

c) Dans quelle mesure la libération de l'arsenic est-elle quantitative.

Trois faits permettent d'affirmer que l'arsenic n'est pas libéré quantitativement au cours de l'électrolyse poursuivie pendant une heure et même davantage :

1° L'allure asymptotique à l'axe des abscisses de la branche descendante de la courbe de dégagement d'arsenic ;

2° Les courbes du graphique montrent qu'au bout de 3 ou 4 heures le dégagement n'est pas absolument terminé (pour As > 0,020 mg.) ;

3° En laissant en place pendant 30 minutes dans le tube d'un appareil à électrolyse qui a déjà fonctionné pendant une heure

(*) Si l'on pratique une coupe dans une tache très intense perpendiculairement au plan du papier, on constate que le produit coloré se trouve à la surface et que l'intérieur du papier a conservé intacte sa couleur initiale.

(As = 0,01 mg.) une bande de papier réactif, on constate qu'il se forme une nouvelle tache de 5 mm. de longueur, alors que la dernière tache obtenue entre la 55^e et la 60^e minute était inappréciable.

Il serait sans doute nécessaire de poursuivre l'électrolyse pendant de très nombreuses heures pour obtenir la libération intégrale du métalloïde.

- Au cours de l'étude de la méthode de J. Cribier faite antérieurement (1) et à la suite de considérations du même ordre, nous avons déterminé expérimentalement la quantité d'arsenic dégagée pendant tout le temps de l'hydrogénation chimique. Il n'a pas été possible de faire cette opération pour la méthode électrolytique en raison du faible débit de l'hydrogène, la technique utilisant le barbotage du gaz dans une solution de permanganate de potassium exige, en effet, pour donner des résultats concluants une certaine vitesse de passage sous une pression sensible.

On peut cependant, à défaut du dosage de la proportion d'arsenic contribuant à former la tache, calculer le rapport existant entre la quantité libérée en une heure et celle qui a contribué, dès le début du dégagement, à donner à la tache sa longueur maxima. Ce calcul simple montre que la longueur de la tache représentant le maximum constitue 17 à 20 0/0 de la longueur obtenue en totalisant toutes les bandes de la même expérience.

d) Influence des électrolytes (sels neutres) sur la libération de l'arsenic et la formation des taches.

L'allure du dégagement de l'hydrogène dans l'hydrogénation chimique est modifiée si le milieu contient des quantités notables de sels neutres. Ce phénomène, d'ailleurs prévisible, explique que J. Cribier dont le but initial était la recherche et le dosage de l'arsenic dans les médicaments chimiques, ait dû limiter la prise d'essai de ceux-ci à 1 g., dose non perturbatrice, pour que les taches obtenues dans ces nouvelles conditions soient comparables à celles de la gamme étalon préparée à partir de solutions pures. H. Griffon et M. Buisson (4) désirant appliquer la méthode de J. Cribier au dosage de l'arsenic de l'urine, excréta particulièrement riche en sels, ont dû tenir compte de cette particularité dont la connaissance est nécessaire toutes les fois qu'on se propose de doser l'arsenic à l'aide d'une méthode basée sur l'hydrogénation chimique dans des milieux complexes pour lesquels cette méthode n'a pas été initialement établie.

Etudiant le mécanisme de l'hydrogénation électrolytique, il était naturel que nous nous demandions si dans cette méthode le dégagement de l'hydrogène qui conditionne en définitive celui de l'arsenic était également perturbé par la présence d'électrolytes (sels neutres) dans le milieu réactionnel.

Apparemment, le débit d'hydrogène, fonction de l'intensité du courant qui peut être maintenue constante doit être lui-même constant. L'allure du dégagement de l'arsenic ne doit donc pas être modifiée par la présence des sels et les taches correspondant à une

quantité d'arsenic donnée auront la même longueur quelle que soit la concentration en sels neutres du milieu.

TABLEAU II.

Arsenic en mg.	Sels neutres 0/0	Longueur de la tache en m/m
0,010	0	12
	2	12
	5	12
0,030	0	26
	5	26

Les chiffres du tableau II montrent que ce résultat est précisément atteint, tout au moins pour des concentrations en sels allant jusqu'à 5 0/0, en maintenant constamment et dans tous les cas l'intensité du courant électrique à sa valeur initiale : 0,9 amp.

III. — ÉTUDE COMPARÉS DES MÉTHODES D'HYDROGÉNATION ÉLECTROLYTIQUE ET CHIMIQUE.

Il y a lieu d'envisager la comparaison des deux méthodes du point de vue théorique et du point de vue pratique.

Théorie.

Hydrogénation électrolytique

Hydrogénation chimique

1°) Dégagement d'hydrogène

Constant et indépendant de la quantité d'arsenic mis en œuvre.

Fonction de la quantité d'arsenic la vitesse est d'autant plus grande que la quantité d'arsenic est plus élevée.

2°) Dégagement d'arsenic

La courbe du dégagement croît à partir de l'origine, passe par un maximum (dont l'ordonnée est directement fonction de la quantité d'arsenic) puis décroît et devient asymptote à l'axe des abscisses.

Identique à l'allure du dégagement de la méthode électrolytique.

3°) Rendement du dégagement de l'arsenic

Non quantitatif en une heure d'électrolyse.

Non quantitatif même au terme de la réaction acide + métal.

4°) Influence des électrolytes

Nulle en maintenant constante l'intensité du courant électrolyse.

Notable pour des quantités de sels neutres supérieures à 1 g. Une tache obtenue dans ces conditions n'est plus comparable à la tache correspondante étalon préparée avec une solution pure.

5° Il est remarquable que le dégagement de l'hydrogène se fasse différemment dans l'une et l'autre méthode et conduise à une libération d'arsenic d'allure analogue dans les deux cas :

On peut en déduire que les taches se forment selon le même processus pour les deux méthodes ; elles atteignent sensiblement leur longueur maxima dès le début du dégagement d'hydrogène ; elles

s'intensifient ensuite en subissant un très léger accroissement de longueur pour les fortes quantités d'arsenic.

Pratique.

a) La méthode électrolytique présente sur la méthode chimique l'intérêt de s'appliquer à des milieux de concentration quelconque en sels neutres ; elle paraît donc à ce point de vue d'une utilisation plus générale. Elle a contre elle cependant un appareillage relativement compliqué et coûteux.

Le débit de l'hydrogène étant plus lent dans la méthode électrolytique que dans la méthode chimique, les taches, toutes proportions gardées et pour une même largeur de bande, sont pour une même quantité d'arsenic plus courtes, plus intenses et plus nettement terminées dans la première que dans la seconde méthode. Pour les avoir plus longues nous avons été conduits à réduire à 3 mm. la largeur des bandes réactif dans la méthode électrolytique [Jacques Thuret (5)].

b) La méthode d'hydrogénation chimique offre l'intérêt d'un appareillage simple, portatif et peu coûteux. Elle peut être mise en œuvre rapidement même dans les laboratoires les plus modestes. Ses résultats sont excellents à condition d'en respecter minutieusement tous les détails opératoires. Elle n'est applicable cependant qu'à des prises d'essai contenant en valeur absolue moins de 1 g. de sels neutres solubles. Ce fait ne limite en réalité que fort peu son emploi car les milieux où l'on peut avoir à rechercher et doser des traces d'arsenic sont rares dont la teneur en sels dépasse la dose perturbatrice.

c) Les remarques que nous avons faites dans ce travail et dans d'autres, relatives à la préparation, à l'emploi du papier réactif au chlorure mercurique aussi qu'à l'interprétation des taches s'appliquent également aux deux méthodes. On peut cependant reconnaître que les gammes de taches étalons sont sensiblement plus nettes et plus régulières avec la méthode électrolytique qu'avec la méthode chimique.

d) Nous ne concluerons pas cette comparaison en donnant systématiquement la préférence à l'une des méthodes plutôt qu'à l'autre. Nous les considérons comme également sensibles et précises. Chacune à ses indications. L'une s'adresse plus spécialement aux laboratoires bien outillés et riches et peut être appliquée à tous les milieux sans précautions préalables. L'autre avec son appareillage portatif reste la méthode pratique et simple à la portée de tous les laboratoires ; elle a fait en France amplement ses preuves sous la forme que lui a donnée J. Cribier.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) Henri GRIFFON et Maurice BUISSON. Sur le dosage de traces d'arsenic selon la méthode de Cribier. I. Etude expérimentale du mécanisme de la technique, *Bull. Soc. Chim.*, 1933, 23, 1548-1563,

(2) J. CRIBIER, Sur la recherche de l'arsenic disséminé dans les médicaments chimiques. *Thèse Doct. Univ. Pharm.*, Paris, 1921, Sur un nouveau procédé de détermination de l'arsenic, *J. pharm. Chim.*, 1921, 24. 241.

(3) THORPE, Dosage de l'arsenic par la méthode électrolytique, *Proc. Chem. Soc.*, 1903, 19, 183.

(4) Henri GRIFFON et Maurice BUISSON, Sur le dosage de traces d'arsenic selon la méthode de Cribier. II, Application aux milieux complexes et en particulier au dosage de l'arsenic normal de l'urine, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, 1, 815-833.

(5) Jacques THURET, Contribution à l'étude du métabolisme des composés arsénicaux dans le milieu sanguin et le milieu hépatique, *Thèse Doct. Univ. Sciences*, Paris, 1937.

N° 123. — Étude du système $\text{ClK}-\text{CO}_2\text{HK}-\text{H}_2\text{O}$ entre 10 et 40° C ; par René PARIS et P. MONDAIN-MONVAL.

(28.3.1938.)

On a effectué des mesures de solubilité dans le système :



en opérant sous pression de CO_2 pour éviter la décomposition du bicarbonate. Les isothermes complètes furent tracées pour 10 et 20°, tandis que pour 30 et 40°, on s'est contenté de la détermination des points doubles et de la solubilité de chacun des sels.

Les valeurs trouvées dans ce dernier cas sont en bon accord avec les chiffres de la littérature.

Aucune autre phase solide que ClK et CO_2HK n'a été mise en évidence.

Comparés à ses sels de sodium, les sels de potassium de l'acide carbonique présentent un intérêt secondaire ; pourtant le développement de l'industrie des sels potassiques envisagera tôt ou tard l'utilisation et par conséquent la production du carbonate et du bicarbonate de potassium. Dans ces combinaisons, en effet, l'élément de valeur, le potassium, est uni à un acide relativement bon marché.

On sait que le fameux procédé Solvay de fabrication du carbonate de soude, basé sur la faible solubilité du bicarbonate n'est pas transposable aux sels de potassium par suite de la trop grande solubilité du bicarbonate. Par contre, en présence de chlorure de potassium, la solubilité du bicarbonate est fortement diminuée et comme la littérature ne fournit aucun renseignement numérique à ce sujet, nous avons jugé utile d'établir le diagramme de solubilité, entre 10 et 40°, du système $\text{ClK}-\text{CO}_2\text{HK}-\text{H}_2\text{O}$.

Lorsqu'on se propose de déterminer la solubilité d'un bicarbonate, on se heurte à une difficulté maintes fois signalée : la décomposition de la solution en carbonate neutre et gaz carbonique. Dibbits (1) a le premier montré que le bicarbonate de potasse présentait, en solution, une stabilité intermédiaire entre celles des bicar-

bonates de sodium et d'ammonium, ce dernier se décomposant de beaucoup le plus facilement. Le dégagement de gaz carbonique se produit déjà à la température ordinaire, c'est pourquoi toutes les déterminations de solubilité des bicarbonates n'ont de sens que lorsque leur décomposition est réduite à un degré très faible. Dans ce but, Dibbits se servait de petits flacons hermétiquement bouchés dans lesquels la phase gazeuse était réduite à une bulle de 2 cm³ au maximum. Plus tard, Fedotieff (2) puis Oglesby (3) mesurèrent des solubilités de bicarbonates alcalins en opérant sous une pression définie de gaz carbonique; cette pression était choisie égale à la pression atmosphérique diminuée de la pression partielle de la vapeur d'eau: Oglesby lui-même reconnaît que dans le cas du bicarbonate de potassium, cette pression est trop faible pour empêcher rigoureusement la formation de carbonate neutre. Enfin d'autres auteurs, tels que Hill et ses collaborateurs (4) ne donnent pas grands détails sur leur technique opératoire; ils utilisent simplement des flacons bouchés à l'émeri.

Technique expérimentale.

Puisque la perte de gaz carbonique par la solution dépend de la tension propre de ce gaz dans l'atmosphère qui la surmonte, nous avons pensé qu'une solution de bicarbonate de potassium, en présence ou non de chlorure, ne pourrait subir de décomposition appréciable, si nous prenions soin de créer à sa surface une surpression de gaz carbonique suffisamment élevée. Et le moyen commode que nous avons adopté pour la produire consistait à utiliser, pour la dissolution des sels, au lieu d'eau pure une eau saturée à froid de gaz carbonique.

La préparation des solutions saturées se fit dans des conserves de 500 cm³, munies d'un couvercle de verre pressé au moyen d'un puissant ressort sur un joint de caoutchouc et assurant ainsi une étanchéité parfaite. On introduisait dans ces conserves des quantités connues des sels à étudier et 200 cm³ d'eau préalablement saturée de gaz carbonique à environ 2°. Ce gaz dissous était libéré au fur et à mesure que l'eau dissolvait du sel et que sa température s'élevait, et il s'établissait ainsi, à l'intérieur de la conserve, une pression de CO₂ bien suffisante pour s'opposer à la décomposition du bicarbonate entre 0 et 40°.

Afin de vérifier qu'il en était bien ainsi, nous avons chauffé en tubes scellés, constamment agités, des solutions saturées préparées, comme pour nos mesures de solubilités, à partir d'excès de sel solide et d'eau saturée de CO₂ à 2°. On y avait ajouté, de plus, 2 gouttes de phénolphthaléine afin de noter le moment où, sa coloration rose apparaissant, le p_H de la solution deviendrait supérieur à 8,5. Or on a constaté qu'aussi bien pour une solution saturée de bicarbonate en présence de ce sel solide que pour une solution contenant du bicarbonate, en présence de beaucoup de chlorure, l'agitation peut être poursuivie pendant plusieurs jours à 50° et même à 70° sans que le contenu des tubes se colore en rose. Le

virage de la phénolphtaléine ne commence à apparaître qu'à partir de 90 et à 100° il est encore peu marqué. La décomposition du bicarbonate en carbonate neutre et gaz carbonique est d'ailleurs réversible puisque la coloration rose disparaît lorsque les tubes sont ramenés à des températures inférieures à 90°.

Ces expériences permettent d'écarter, dans nos déterminations de solubilité, toute hypothèse de décomposition du bicarbonate, même à 40°, tant que la conserve reste hermétiquement close. Au moment des prélèvements on a, dans tous les cas, vérifié que la solution ne colorait pas la phénolphtaléine. Cet indicateur, on le sait, vire pour des p_H compris entre 8,5 et 10,5, or, si on mesure, au moyen d'autres indicateurs colorés (rouge crésol — rouge phénol — bleu thymol) le p_H de nos solutions à l'ouverture du flacon, on trouve des valeurs oscillant entre 8,4 et 8,7. Cette légère alcalinité est très peu supérieure à celle d'une solution saturée de bicarbonate dans laquelle on a fait passer à 2°, un courant de CO_2 pendant une dizaine d'heures ($p_H = 8,4$). Par conséquent, l'alcalinité de nos solutions, à peine inférieure à celle qui correspondrait au virage de la phtaléine, reste toujours suffisamment faible pour que les traces infimes de carbonate qu'elle représente ne puissent troubler nos mesures de solubilité.

Enfin il restait à montrer que la présence du gaz carbonique dissous sous une pression de l'ordre de 1 ou 2 atmosphères ne modifiait pas sensiblement la solubilité des sels ; dans ce but, nous avons effectué, à chaque température, des déterminations comparatives du ClK dans l'eau pure et dans l'eau saturée de CO_2 à 2°. Les résultats ont toujours été identiques.

Les conserves garnies d'eau et de sel étaient agitées dans un thermostat par basculage continu pendant une durée largement suffisante pour l'obtention certaine de l'équilibre. On commençait par maintenir l'eau du thermostat à une température légèrement supérieure (2°) à la température désirée, ensuite, après avoir rétabli cette dernière, on déterminait le moment où la densité de la solution demeurait constante et maintenait l'agitation pendant une durée égale à celle qui avait été nécessaire pour atteindre cet état d'équilibre.

Les durées d'agitation garantissant l'état d'équilibre sont évidemment d'autant plus courtes que la température est plus élevée : celles que nous avons choisies variaient depuis 20 heures pour 40° jusqu'à 80 h. pour 10°.

Le brassage terminé, les solutions étaient maintenues immobiles quelques heures au thermostat où elles décantaient, puis on procédait aux prélèvements destinés à l'analyse et aux déterminations de densité. Cette opération devait être effectuée très rapidement à 30° et surtout à 40°, car à ces températures, la solution de bicarbonate, stable seulement sous pression de CO_2 , commence à se décomposer dès que, la conserve ouverte, le gaz peut se dégager librement. On a pu opérer suffisamment vite pour que tous les prélèvements soient terminés avant que la solution ne donne de coloration rose à la phénolphtaléine ; il est donc à présumer que les équilibres n'ont pu être troublés par la présence de carbonate neutre au

moment des prélèvements, ni à 40°, ni à plus forte raison aux températures inférieures.

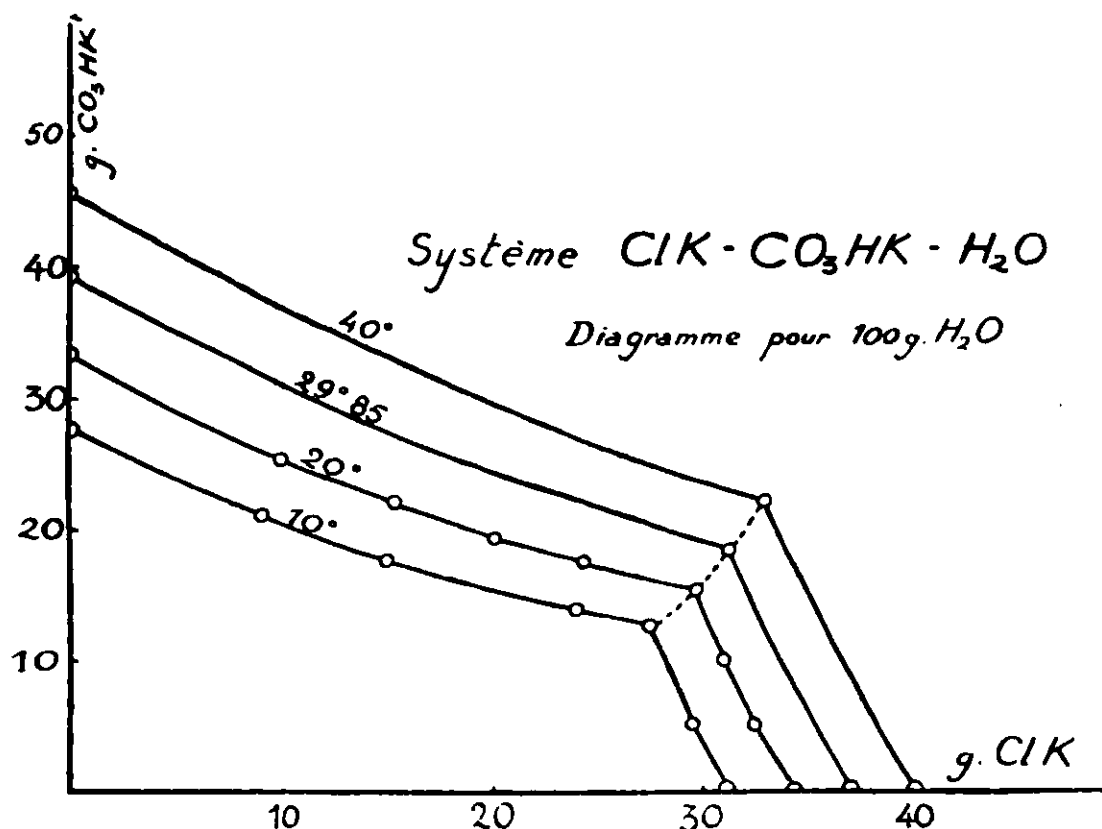


Fig. 1.

Les densités furent mesurées très exactement en pesant des volumes connus de solution (1 à 2 cm^3) pipetés dans des pycnomètres spéciaux étalonnés à chaque température. Les déterminations de densité sont exactes à 3 unités près de la 4^e décimale.

La composition de la solution était déduite de la teneur en chlorure et en bicarbonate de volumes prélevés au moyen de pipettes étalonnées pour chaque température. Ces dosages étant très rapides et susceptibles d'une grande précision, dispensaient de la détermination, plus délicate, du potassium.

Le bicarbonate était titré avec une solution d'acide ClH N/10 en présence de méthylorange, à une goutte (0,02 cm^3) près. Le chlorure était dosé potentiométriquement par une solution de NO_3Ag N/10 à 0,02 cm^3 près.

Mentionnons enfin que les sels utilisés avaient été soigneusement purifiés par recristallisation. En ce qui concerne le bicarbonate, recristallisé tout d'abord en présence de CO_2 , on avait suivi les prescriptions de Dibbitts (1) et séché le sel dans un dessiccateur acide sulfurique, en atmosphère de gaz carbonique pour éviter l'apparition de carbonate neutre.

Résultats.

Nous avons résumé dans le tableau I les résultats de nos mesures de solubilité pour les températures : $10^\circ \pm 0,01^\circ$, $20^\circ \pm 0,01^\circ$

$29^{\circ} \pm 0,05^{\circ}$; $40^{\circ} \pm 0,05^{\circ}$. Nous indiquons dans la dernière colonne la nature de la phase solide : celle-ci ne fut analysée que dans quelques cas, mais généralement un simple examen des cristaux au microscope polarisant permettait de savoir à quel sel on avait affaire.

TABLEAU I.

Température	Composition des solutions saturées en g. pour 100 g. d'eau.		Densités	Phases solides
	ClK	CO ₂ K		
10°	31,12	0	1,164	ClK
	29,54	5,17	1,181	"
	27,45	12,55	1,204	ClK + CO ₂ HK
	23,95	13,75	1,195	CO ₂ H
	15,08	17,82	1,175	"
	9,08	20,87	1,164	"
	0	27,78	1,154	"
20°	34,35	0	1,174	ClK
	32,60	5,12	1,189	"
	31,11	10,08	1,204	"
	29,70	15,19	1,218	"
	29,69	15,22	1,218	ClK + CO ₂ HK
	24,34	17,33	1,207	CO ₂ HK
	20,14	19,35	1,198	"
	15,33	22,03	1,189	"
	10,05	25,34	1,184	"
	0	33,49	1,177	"
29°,85	37,08	0	1,181	ClK
	31,30	18,24	1,234	ClK + CO ₂ HK
	0	39,23	1,197	CO ₂ HK
40°	40,15	0	1,189	ClK
	33,03	22,09	1,249	ClK + CO ₂ HK
	0	45,51	1,217	CO ₂ HK

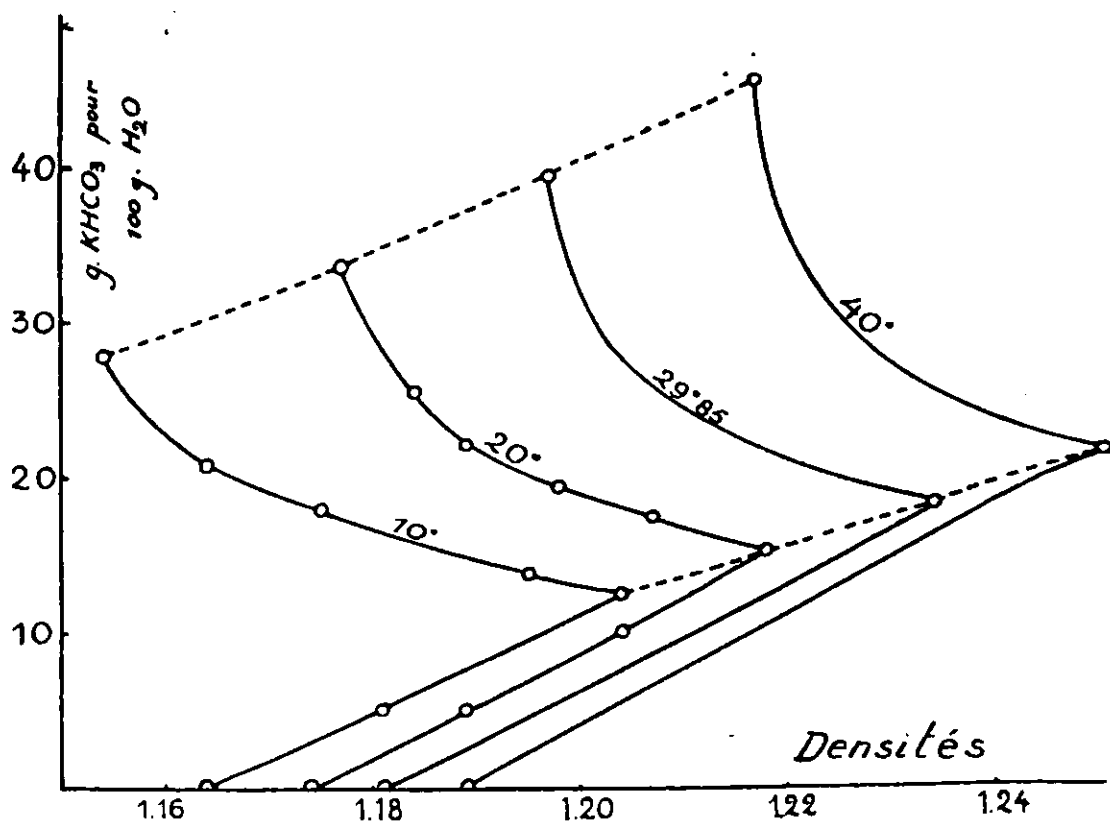


Fig. 2.

La figure I représente le réseau d'isothermes de solubilité tandis que la figure 2 exprime les variations de densité des solutions en fonction de leur teneur en bicarbonate.

Il n'est pas inutile de rapprocher les valeurs de solubilité que nous avons trouvées pour les sels purs des données antérieures fournies par la littérature. Le tableau II montre qu'en ce qui concerne la solubilité du ClK (en présence ou non de CO_2) nous sommes d'accord avec les chiffres publiés par Cornec et Krombach (5).

TABLEAU II.

Température	Grammes ClK pour 100 g. d'eau	
	Cornec et Krombach	Les auteurs
10°	31,15 (interpol.)	31,12
20°	34,35	34,35
20°,85	37,10 (interpol.)	37,08
40°	40,16	40,15

Par contre de légères divergences se manifestent (tableau III) entre nos valeurs et celles indiquées par Dibbits (1) puis par Oglesby (3) pour la solubilité de CO_2HK .

TABLEAU III.

Température	Grammes CO_2HK pour 100 g. d'eau		
	Dibbits	Oglesby	Les auteurs
10°	27,7	—	27,78
20°	33,2	33,30	33,49
30°	39,0	39,92 (30°,01)	39,23 (20°,85)
40°	45,25	—	45,51

Les expériences très soignées de Dibbits conduisent à des valeurs toujours un peu plus faibles que les nôtres ; il est vraisemblable qu'en laissant croître lentement la température jusqu'à celle de l'équilibre, comme l'a fait cet auteur, la saturation n'a pas été tout à fait atteinte, c'est pourquoi nous trouvons une solubilité un peu plus élevée en opérant en sens inverse.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H. C. DIBBITS, *J. prakt. Chem.*, 1874, 10, 417.
- (2) P. P. FÉDOTIEFF, *Z. phys. Chem.*, 1904, 49, 162.
- (3) N. E. OGLESBY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1929, 51, 2352.
- (4) A. E. HILL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, 52, 3817.
- (5) E. CORNEC et H. KROMBACH, *Ann. Chim.* (10), 1932, 18, 5.

(École Supérieure de Chimie de Mulhouse,
Laboratoire de Chimie Physique.)

N° 124. — Condensation du bromure de furfuryle avec le phénate de sodium; par R. PAUL et H. NORMANT.

(28.3.1938.)

Le bromure de furfuryle réagissant sur le phénate de sodium en milieu alcoolique fournit presque uniquement l'éther furfurylique du phénol, qui ne se transpose pratiquement pas sous l'action de la chaleur. Au contraire, lorsque la condensation du bromure est effectuée avec le phénate de sodium sec en suspension dans le toluène, il forme surtout de l'ortho-furfurylphénol.

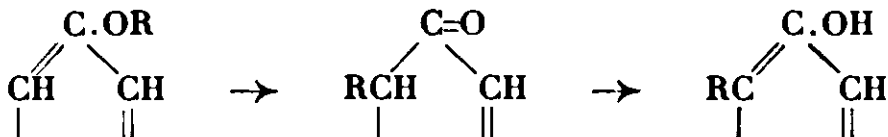
Dans ces réactions le radical furfurylique se comporte donc comme le radical benzylique, et la stabilité de son éther phénolique montre que sa mobilité est bien moindre que celle des radicaux allyle ou tertio-butyle.

A l'aide du nickel de Raney on a pu hydrogéner le noyau furannique des composés précédents sans atteindre le noyau benzénique.

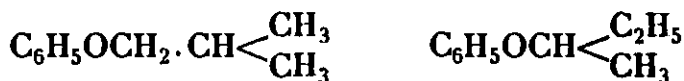
Un certain nombre d'éthers phénoliques se transposent sous l'action de la chaleur seule en phénols ortho ou para substitués :



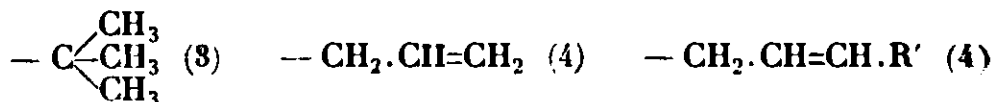
D'après Niederl et Natelson ce réarrangement serait le résultat de deux migrations successives avec formation transitoire d'une orthoquinone (2) :



et rentrerait ainsi dans le cadre de la transposition céto-énolique. Tous les radicaux R cependant ne se prêtent pas à cette transposition; ainsi les éthers :

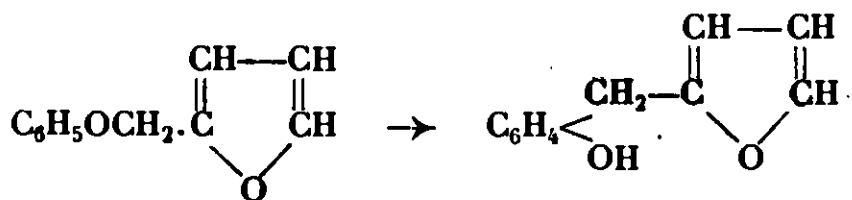


ne se réarrangent pas (3); au contraire la transformation en phénol est importante, ou même quantitative, lorsque R représente les radicaux :



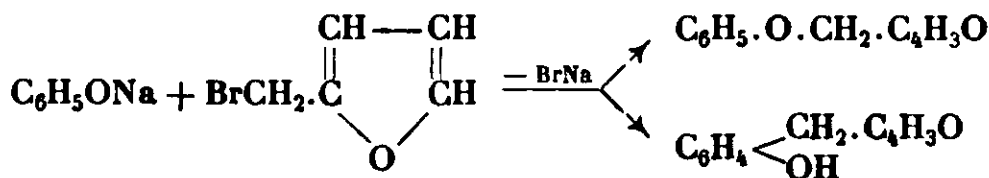
Ces exemples paraissent donc indiquer que le réarrangement précédent ne peut se faire qu'avec des groupements très mobiles.

Comme les radicaux allyle et furfuryle présentent de nombreuses analogies, nous pensions atteindre l'o-furfurylphénol par réarrangement thermique de l'oxyde de furfuryle et de phényle :



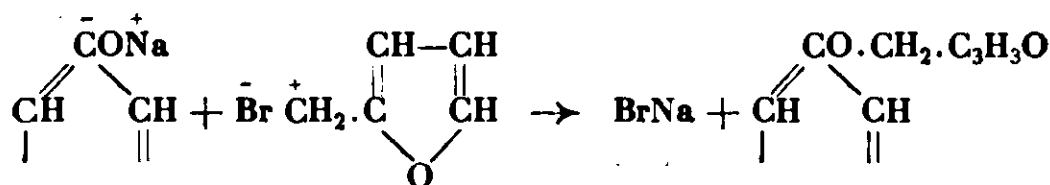
Jusqu'ici tous nos essais dans ce sens ont échoué; et il nous semble que si la transposition est possible, c'est à une température beaucoup plus élevée que dans le cas du phénoxypropène, et probablement trop haute pour que le phénol soit obtenu avec un rendement acceptable.

Par contre au cours de la préparation de cet éther par condensation du bromure de furfuryle avec le phénate de sodium, nous avons toujours observé la formation d'o-furfurylphénol.

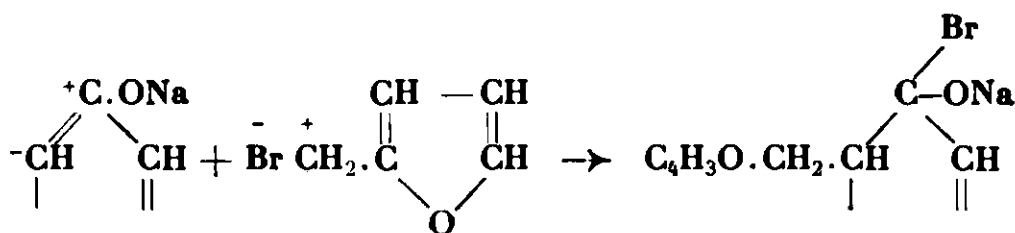


Lorsque cette réaction s'effectue en milieu alcoolique, l'éther oxyde prédomine (éther phénol = 12/4); au contraire, lorsque la condensation se fait avec le phénate sec en milieu toluénique, c'est le furfurylphénol qui constitue le produit principal (éther/phénol = 6/38). Ces résultats sont en tous points semblables à ceux de Claisen qui montra le rôle important du solvant dans l'allylation des phénols (5).

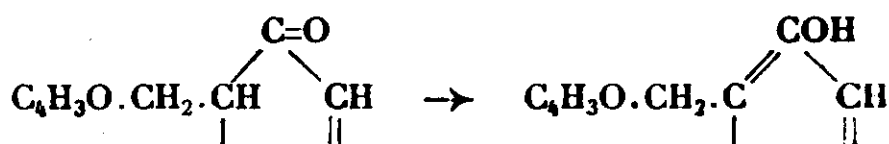
Il semble donc que dans les solvants à constantes diélectriques notables on n'ait en somme qu'une double décomposition :



tandis qu'avec les solvants à faible moment électrique, ce serait les doubles liaisons du noyau benzénique qui s'activeraient :



Ce dernier produit d'addition, perdant aussitôt une molécule de BrNa [à la façon des amides bromosodées de Mauguin (6)] donnerait une orthoquinone qui subirait à son tour la transposition céto-énolique envisagée précédemment.



Bien que cette interprétation se base sur des faits fort hypothétiques, elle nous paraît encore préférable à celle qui voudrait voir dans la production du phénol substitué une transposition de l'étheroxyde au cours de sa formation.

Il faut aussi remarquer l'analogie complète entre les comportements du radical benzyle et du radical furfuryle au cours de ces réactions. Leurs éthers oxydes phénoliques ne se transposent pratiquement pas sous l'action de la chaleur (7); quant à leurs halogénures ils fournissent aisément les benzyl et les furfurylphénols avec le phénate de sodium. Ce dernier fait doit être relié à la grande mobilité des halogènes liés à ces radicaux, car le bromure de tétrahydrofurfuryle, dans lequel le brome est très peu mobile (8) ne donne avec le phénate de sodium sec que l'oxyde de phényle et de tétrahydrofurfuryle, sans trace d'o-tétrahydrofurfurylphénol.

Ce dernier corps — dont nous poursuivons par ailleurs l'étude du pouvoir bactéricide — a pu être obtenu assez facilement par hydrogénation catalytique de l'o-furfurylphénol en présence du nickel de Raney.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Oxyde de phényle et de furfuryle $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2 \cdot \text{C}=\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}$

A une solution de 15 g. de sodium dans 200 cm³ d'éthanol on ajoute 66 g. de phénol; après refroidissement, on introduit avec précaution une solution étherée de bromure de furfuryle préparée à partir de 66 g. d'alcool furfurylique en suivant les indications données dans un précédent mémoire (9).

La réaction est immédiate et le bromure de sodium se sépare aussitôt. Lorsque l'addition de l'halogénure de furfuryle est terminée, on maintient quelque temps le ballon au bain-marie, puis on chasse l'alcool et l'éther au bain de paraffine jusqu'à ce qu'un thermomètre plongé dans le liquide marque 100°. On ajoute alors un excès d'eau pour dissoudre le bromure de sodium et on acidifie légèrement par l'acide chlorhydrique.

La couche insoluble est décantée, puis agitée avec une solution d'hydroxyde de sodium à 30 0/0 pour enlever les produits phénoliques; par acidification de cette solution il se sépare en effet une huile d'où l'on extrait du phénol ordinaire et 5 g. d'o-furfurylphénol qui sera décrit plus loin. Rendement 4 0/0.

La portion insoluble dans l'hydroxyde de sodium est rassemblée à l'éther, séchée sur le sulfate de sodium et rectifiée. On obtient ainsi 62 g. d'oxyde de phényle et de furfuryle, soit un rendement de 48 0/0. C'est un liquide incolore bouillant à 125-126° sous 11 mm.

$d_{15}^{17} = 1,124$ $n_D^{17} = 1,5535$ R. M. = 49,55 calc. R. M. = 49,55 trouvée
Analyse Trouvé C = 76,21; H = 5,83. Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$: C = 75,83; H = 5,74.

Oxyde de phényle et de tétrahydrofurfuryle

17,5 g. d'oxyde de phényle et de furfuryle, agités avec 3 à 4 g. de nickel de Raney dans une atmosphère d'hydrogène, à 85° et sous 58 atm. ont fixé 4600 cm³ de ce gaz en 30 minutes (volume théorique : 4,480 cm³).

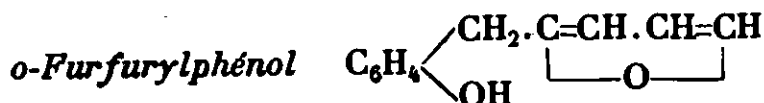
Après filtration du catalyseur, deux rectifications ont permis d'isoler l'oxyde de phényle et de tétrahydrofurfuryle sous forme d'un liquide doué d'une odeur assez fine d'oranges amères et bouillant à 144-145° sous 17 mm. (132-134° sous 10 mm.).

$d_{4}^{15} = 1,077$ $n_D^{15} = 1,5256$ R. M. = 50,48 calc. R. M. = 50,60 trouvé
Analyse Trouvé C = 73,85; H = 7,96 Calculé pour C₁₁H₁₄O₂ : C = 74,15; H = 7,86

Cet éther est identique à celui qu'on obtient par chauffage à l'ébullition d'une molécule de para-toluènesulfonate de tétrahydrofurfuryle avec une molécule de phénol en solution dans la quantité théorique d'hydroxyde de sodium à 30 0/0 :

Eb₁₇ : 144° $d_{4}^{15} = 1,0774$ $n_D^{15} = 1,5256$

Il se forme encore, à l'exclusion du tétrahydrofurfurylphénol, dans la condensation du bromure de tétrahydrofurfuryle avec le phénate de sodium en suspension dans le toluène bouillant. Le rendement est d'ailleurs médiocre, car une grande partie du bromure se retrouve inaltérée.



1^{er} Essai. — A une suspension de 14 g. de sodium en poudre dans 100 cm³ de toluène, on ajoute peu à peu une solution de 66 g. de phénol dans 200 cm³ de toluène. On chauffe ensuite jusqu'à disparition du métal.

Après refroidissement on introduit peu à peu une solution éthérée de bromure de furfuryle (obtenue à partir de 66 g. d'alcool furfurylique). La réaction est vive; on la complète par un chauffage d'une heure au bain-marie.

On ajoute alors suffisamment d'eau pour dissoudre le bromure de sodium et on acidifie très légèrement; la couche toluénique est ensuite traitée à plusieurs reprises avec une solution d'hydroxyde de sodium à 30 0/0. Par acidification la solution sodique abandonne les phénols que l'on extrait à l'éther.

Par rectification, on isole 47 g. d'o-furfurylphénol (rendement 38 0/0).

De la portion insoluble dans la liqueur alcaline, on retire encore 7 g. d'oxyde de furfuryle et de phényle (rendement 6 0/0).

2^e Essai. — Le phénate est préparé par addition de phénol à une solution alcoolique de sodium. On ajoute alors du toluène et on chasse l'alcool, ainsi qu'une partie du toluène, au bain de paraffine.

Le phénate se sépare sous forme de fines aiguilles et on continue l'opération comme dans l'essai précédent.

A partir de 15 g. de sodium et de 66 g. de phénol, on a obtenu ainsi 40 g. d'o-furfurylphénol (rendement 35 0/0) et 17 g. d'oxyde de phényl et de furfuryle (rendement 15 0/0). Le rendement en phénol substitué a légèrement diminué, mais l'ensemble des produits furylés a augmenté : la proportion des produits résineux a beaucoup diminué.

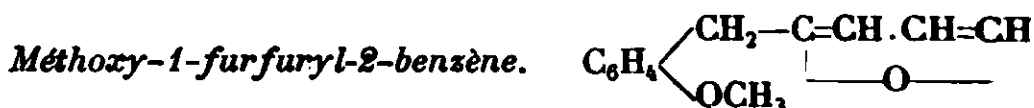
L'ortho-furfurylphénol est un liquide épais, incolore, dont l'odeur rappelle l'huile de café. Il bout à 151-153° sous 14 mm., fortement chauffé ou sous l'influence d'une trace d'acide, il conduit à des résines ambrées.

$D_{40}^{17} = 1,157$ $n_D^{17} = 1,5689$ R. M. = 49,43 calc. R. H. = 49,27 trouvée
Analyse Trouvé C = 75,58 ; H = 5,97 Calculé pour $C_{11}H_{10}O_2$ C = 75,65 ; H = 5,74

Phényluréthane.

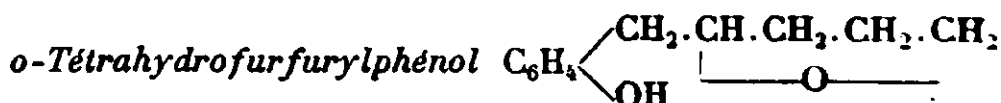
On l'a obtenue en chauffant deux heures au bain-marie bouillant et en tube scellé 2,4 g. d'isocyanate de phényle et 3,5 g. de furfurylphénol. La masse est reprise par le benzène et l'uréthane et précipitée de sa solution benzénique par un excès d'éther de pétrole. Recristallisée dans le benzène elle forme des aiguilles soyeuses fusibles à 90-100° (Maquenne-proj.).

Dosage d'azote Trouvé N = 4,91 Calculé pour $C_{12}H_{11}O_2N$; N = 4,77



24 g. de furfurylphénol ont été traités en solution alcaline par 19 g. de sulfate de méthyle selon la technique d'Ullmann. On a recueilli ainsi 17,5 g. d'éther méthylique, soit un rendement de 70 0/0. Bout à 136° sous 11 mm.

$D_{40}^{15} = 1,108$ $n_D^{15} = 1,53259$ R. M. = 54,28 trouvée R. M. = 54,18 calc.

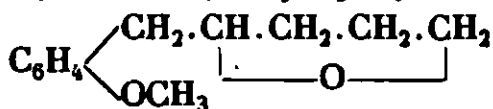


Sous 60 atm. et à 110°, 18,3 g. de furfurylphénol ont fixé en présence de 3 à 4 g. de nickel de Raney, 4500 cm³ d'hydrogène en 31 minutes (volume théorique ; 4711 cm³).

Par rectification on isole, à côté d'autres produits non étudiés, le tétrahydrofurfurylphénol sous forme d'un liquide très visqueux possédant une odeur de thymol. Il bout à 142-144° sous 10 mm. (154-166° sous 15 mm.).

$D_{40}^{15} = 1,107$ $n_D^{16} = 1,5402$ R. M. = 50,36 calc. R. M. = 50,44 obs.
Analyse Trouvé C = 74,52 H = 7,54 Calculé pour $C_{11}H_{11}O_2$: C = 74,15 H = 7,96

Sa phényluréthane n'a pu être obtenue cristallisée.

Méthoxy-1-tétrahydrofurfuryl-2-benzène

On l'a préparé en hydrogénant le méthoxy-1-furfuryl-2-benzène en présence du nickel de Raney.

16,7 g. d'éther ont fixé ainsi à 115° et sous 60 atm. la quantité théorique d'hydrogène en une demi-heure.

Le méthoxy-1-tétrahydrofurfuryl-2-benzène, liquide à peu près dépourvu d'odeur, bout à 143-144° sous 11 mm.

$$d_{4}^{15} = 1,073 \quad n_D^{12,5} = 1,53268 \quad \text{R. M. 55,11 calc.} \quad \text{R. M. 55,52 trouvé}$$

BIBLIOGRAPHIE

- (1) L. CLAISEN, *Ann. der. Chem.*, 1918, 418, 78.
- (2) NIEDERL et NATELSON, *Am. Chem. Soc.*, 1932, 54, 1067.
- (3) A. SMITH, *Am. Chem. Soc.*, 1933, 55, 3720.
- (4) L. CLAISEN, *Ber.*, 1912, 45, 3157. — L. CLAISEN et TIETZE, *Ber.*, 1925, 58, 275 — ADAMS, *Am. Chem. Soc.*, 1935, 57, 371.
- (5) L. CLAISEN, *Z. angew. Chem.*, 1923, 36, 478.
- (6) MAUGUIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1910, 7, 43.
- (7) ADAMS et POWELLE, *Am. Chem. Soc.*, 1920, 42, 646. — Des travaux plus récents de BEHAGEL et FRIEDSCHNER, *Ber.*, 1934, 67, 1368) ont établi cependant que la transposition de l'oxyde de benzyle et de phényle est possible vers 290°. Mais il ne se forme que 4 0/0 de benzylphénol.
- (8) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1935, 2, 747.
- (9) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1935, 2, 2231.

(Faculté libre des Sciences d'Angers.)

N° 125. — La bensyl-isothio-urée et son application pour l'identification des acides organiques; par Stig VEIBEL et Hanne LILLELUND.

(5.4.1938.)

La synthèse et le polymorphisme du chlorhydrate de la benzyl-isothio-urée, comme aussi son application pour l'identification des acides organiques, sont décrits.

Un tableau de 23 sels d'acides organiques avec la benzyl-isothio-urée est donné.

A la recherche d'une méthode commode pour l'identification des acides organiques nous nous sommes arrêtés à une remarque de Rugeley et Johnson (1). Ces auteurs disent que pour identifier l'acide succinique ils ont préparé le sel de l'acide avec la benzyl-isothio-urée et ils ajoutent, que de tels sels leur ont été utiles pour l'identification des acides gras. Pour le seul sel de l'acide succinique

(sel neutre avec 2 mol. de la benzyl-isothio-urée, cristallisant avec 2 mol. d'eau) ils indiquent le point de fusion, 153°, tandis que les autres sels restent non-mentionnés.

L'année précédente Chambers et Scherer (2) ont fait usage du chlorhydrate de benzyl-isothio-urée pour identifier quelques acides naphthalènesulfoniques et -disulfoniques en formant les sels des acides sulfoniques avec le dérivé thio-uréique. Ces mêmes sels ont été étudiés plus tard par Hann et Keenan (3), et encore pins tard Hann (4) s'est servi des sels avec la benzyl-isothio-urée pour caractériser l'acide *p*-fluorobenzènesulfonique, l'acide *p*-fluorobenzènesulfonique et l'acide [*p*-fluorobenzènesulfonyl]-acétique.

Le chlorhydrate de benzyl-isothio-urée étant préparé beaucoup plus aisément que par exemple bromure de *p*-bromo-phénacyl qui est souvent utilisé pour l'identification des acides carboniques, nous avons examiné s'il est possible d'indiquer un mode opératoire qui dans le plus grand nombre de cas permette d'isoler les sels cherchés en partant de petites quantités des acides (0,01 mol. ou moins). On verra plus loin qu'une telle méthode a été trouvée.

Le chlorhydrate de benzyl-isothio-urée a été préparé par Bernthsen et Klinger (5) par réaction entre la thio-urée et le chlorure de benzyle, sans emploi d'un dissolvant. Werner (6) a modifié la préparation en ajoutant au mélange de la thio-urée et de chlorure de benzyle un peu d'alcool. La méthode de préparation que nous indiquons ci-dessous est sensiblement la même que celle qui a été employée par Chambers et Scherer (2). Ces auteurs sont d'avis qu'il se forme par la réaction la benzyl-isothio-urée libre (sous dégagement de l'acide chlorhydrique. Hann et Keenan (3), qui ont appliqué la méthode de préparation de Werner (6), ont montré qu'il n'en est pas ainsi; c'est le chlorhydrate de la dérivée thio-uréique qui se forme, ce qui a été vérifié par nos recherches. De plus, Werner (6) indique que la benzyl-isothio-urée libre est un composé très instable (F. 88° sous décomposition) tandis que la substance qui se forme par le procédé de Chambers et Scherer est tout à fait stable, avec un point de fusion beaucoup plus élevé que 88° (voir ci-dessous).

Voici la méthode de préparation que nous pouvons recommander : 76 g. de thio-urée furent dissous dans 200 cm³ d'eau chaude. La solution fut diluée avec 135 cm³ d'alcool, et l'on a ajouté 126,5 g. de chlorure de benzyle. On fait bouillir à reflux au bain-marie bouillant jusqu'à ce que le chlorure de benzyle ait été dissous (1/4 d'heure) et encore une demi-heure, en ayant soin de bien agiter le mélange de temps à temps. La réaction terminée on fait refroidir la solution dans de l'eau glacée. Une grande quantité de chlorhydrate de benzyl-isothio-urée se dépose. On filtre et on évapore le filtrat jusqu'à petit volume. Par refroidissement on récupère encore une certaine quantité du sel. Rendement total 186 g. ou 92 0/0. F. 149-150°.

Par recristallisation dans de l'acide chlorhydrique 0.2 *n* (370 cm³ pour les 186 g.) on a retrouvé 138 g. et, après évaporation du filtrat jusqu'à petit volume, on a récupéré encore 40 g. Les deux cristallisations ont donné toutes deux F. 150-151°.

Analyse. — Détermination de N d'après le procédé Kjeldahl : 0,2054 g. ont donné une quantité de NH_3 exigeant 18,54 cm^3 ClH 0,1094 n. Poids moléculaire calc. 202,7; trouvé 201,6.

Détermination de Cl d'après Volhard : 0,3016 g. ont exigé 14,91 cm^3 NO_3Ag , 0,1000 n. Poids moléculaire calc. 202,7; Trouvé 202,3.

Ces déterminations prouvent que le sel est pur. Mais Hann et Keenan (3) indiquent F. 176° et nous avons trouvé 150-151°. Werner (6) indique pour le chlorhydrate, F. 174° (non corrigé). Il ajoute que parfois il a eu des échantillons qui ont donné F. 142-143°, mais après solidification ces échantillons ont fourni F. 174°. Il pense qu'il s'agit de deux modifications polymères.

Un examen approfondi a prouvé qu'il s'agit ici d'un cas de polymorphisme. Recristallisée dans de l'acide chlorhydrique 0,2 n la substance donne tantôt des préparations F. 150-151°, tantôt d'autres F. 175-176°. La préparation F. 150-151°, chauffée jusqu'à 175-180°, donne après solidification F. 175-176°. Le polymorphisme a été démontré par l'expérience suivante :

Dans 4 matras on a dissous 5 g. de chlorhydrate dans 10 parties d'acide chlorhydrique 0,2 n. Pour les deux échantillons on a pris la préparation F. 175-176°, pour les deux autres celle avec F. 150-151°. Les 4 solutions ont été amorcées, une de chaque groupe avec la préparation F. 175-176° et les 2 autres avec celle F. 150-151°. Les deux solutions amorcées avec la même préparation qui a été dissoute ont déposé des sels qui ont gardé leur point de fusion, tandis que les solutions qui ont été amorcées avec la préparation inverse, ont déposé des cristaux avec point de fusion correspondant aux cristaux avec lesquels on a amorcé, c'est-à-dire que les deux modifications du sel se sont retransformées mutuellement.

Il faut ajouter que nous avons préparé, à partir des deux modifications, le sel avec l'acide cinnamique, et les deux sels comme aussi leur mélange ont montré le même point de fusion.

Chambers et Scherer (2) comme aussi Hann et Keenan (3) indiquent que les sels avec les acides sulfoniques peuvent être préparés en mélangeant des solutions des acides et du chlorhydrate de benzyl-isothio-urée dans de l'acide chlorhydrique 0,2 n, et ils indiquent que les sels doivent être recristallisés dans de l'acide chlorhydrique 0,2 n, car ils sont décomposés par recristallisation dans de l'eau. Cette méthode peut s'appliquer pour des acides qui sont solubles dans de l'eau, mais pour des acides faiblement solubles dans de l'eau on trouvera souvent, que le sel ne se forme pas, ou qu'il est décomposé par la recristallisation, de sorte que l'acide libre se dépose, tandis que la benzyl-isothio-urée reste en solution sous forme de chlorhydrate.

Etant donné que la benzyl-isothio-urée se décompose avec formation de benzylmercaptan aussitôt que la réaction de la solution devient alcaline, il est bien naturel que quelques sels, surtout des acides faibles, soient décomposés par recristallisation dans de l'eau. Il s'est prouvé, toutefois, que l'on peut les recristalliser sans décomposition dans de l'alcool ou, au cas des sels très peu solubles dans l'alcool, dans de l'alcool dilué avec de l'eau.

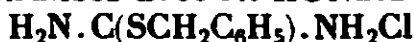
Voici la méthode que nous avons employée pour la préparation et la purification des sels mentionnés plus bas.

0,01 équivalent de l'acide est dissous dans 10 cm³ de l'eau, ou, si l'acide est très peu soluble, dans la quantité nécessaire d'eau chaude. On ajoute quelques gouttes de rouge de méthyle et de la soude caustique 1 *n* jusqu'à ce que la couleur de l'indicateur change. Pour assurer une réaction acide convenable, on ajoute encore 2-3 gouttes de l'acide chlorhydrique 1 *n*. Alors on ajoute une solution de 2 g. du chlorhydrate de benzyl-isothio-urée dans 10 cm³ d'eau. Le plus souvent le sel ne tarde pas à se décomposer, mais en tout cas on laisse la solution dans la glacière jusqu'à ce que le sel se soit tout à fait déposé. On filtre à la trompe et on recristallise dans la plus petite quantité d'alcool ou d'alcool dilué chaud. Après refroidissement on filtre de nouveau. Le plus souvent une seule recristallisation suffit pour donner le sel pur.

Nous indiquons ici quelques exemples de la préparation et la recristallisation de quelques sels avec benzyle-isothio-urée.

Acide propionique. — 0,8 cm³ d'acide propionique furent neutralisés comme décrit plus haut, et à la solution l'on a ajouté une solution de 2 g. du chlorhydrate de benzyl-isothio-urée dans 10 cm³ de l'eau. Le sel cherché se dépose aussitôt. Après refroidissement dans de l'eau glacée, le rendement a été 1,8 g. avec F. 149-150°, et après recristallisation dans 15 cm³ d'alcool on a obtenu 1,3 g. avec F. 151-152°. Une nouvelle recristallisation n'a plus changé le point de fusion.

Acide malonique. — 0,55 g. d'acide malonique furent dissous dans 5 cm³ de l'eau et neutralisés avec 1 *n* HONa. 2 g. :



dans 10 cm³ d'eau furent ajoutés. Le sel cherché ne se dépose pas aussitôt, mais après 5 heures dans la glacière on a retrouvé 1 g. de produit F. 142-143° (*d*); recristallisé dans 10 cm³ d'alcool celui-ci donne 0,6 g. de produit F. 144-145° (*d*). Une nouvelle recristallisation a donné 0,4 g. de substance F. 145-146° (*d*), qui n'est plus changée par recristallisation.

Acide sulfanilique. — 2,1 g. d'acide sulfanilique furent dissous dans 210 cm³ d'eau. La solution fut neutralisée comme d'ordinaire et 2 g. H₂N.C(SCH₂C₆H₅).NH₂Cl dans 10 cm³ de l'eau furent ajoutés. Après une nuit dans la glacière seulement le sel s'est déposé. Rendement 2,0 g. F. 182-183°, produit qui recristallisé dans 150 cm³ d'eau a donné 1,0 g. de substance F. 186-187° qui reste constant.

Acide cinnamique. — 1,5 g. d'acide cinnamique furent dissous dans 45 cm³ d'eau chaude et neutralisés comme d'ordinaire. Après addition de 2 g. H₂N.C(SCH₂C₆H₅).NH₂Cl dans 10 cm³ d'eau la solution se prend aussitôt en masse. Rendement 3,2 g. F. 176-177°, produit qui après recristallisation dans un mélange de 50 cm³ d'alcool et 20 cm³ de l'eau ont donné 2,3 g. de substance F. 178-179°, qui reste constant. Une recristallisation dans de l'acide chlorhydrique 0,2 *n* a donné l'acide cinnamique à l'état pur.

En ce qui concerne les acides dibasiques il se forme le plus souvent le sel neutre avec 2 mol. de benzyle-isothio-urée. Mais il n'en est pas toujours ainsi. On verra plus loin que l'acide fumarique

donne le sel neutre, tandis que l'acide maléique donne un sel acide avec seulement 1 mol. du dérivé thio-uréique. On tendrait à regarder ce fait comme un cas d'empêchement stérique en ce qui concerne l'acide maléique. Mais dans le cas de l'acide sulfosalicylique, $\text{COOH} : \text{OH} : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 2 : 5$, il se forme aussi un sel avec seulement 1 mol. du dérivé thio-uréique, et dans ce cas on ne peut pas appliquer le terme « empêchement stérique » pour expliquer la formation du sel acide, surtout par suite du fait que l'acide benzoïque-*o*-sulfonique donne le sel neutre avec deux molécules de benzyl-isothio-urée, tandis que l'acide benzoïque-*m*-sulfonique donne le sel acide. On peut ajouter que l'acide oxalique et l'acide éthylmalonique donnent des sels neutres, tandis que l'acide malonique donne le sel acide.

Pour vérifier la composition des sels préparés nous avons fait des déterminations d'azote d'après Kjeldahl. Dans le tableau ci-dessous nous indiquons le point de fusion trouvé, les poids moléculaires calculés et trouvés, l'indication d'eau de cristallisation et, pour les acides dibasiques, l'indication de formation du sel neutre ou sel acide.

Nous pouvons ajouter que, outre les sels indiqués dans le tableau, nous avons préparé le sel avec l'acide succinique et trouvé F. 154-155° (comp. plus haut, p. 1).

TABLEAU I.

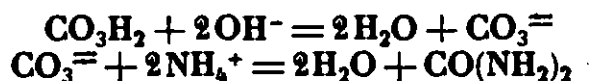
Sels des acides organiques avec la benzyl-isothio-urée.

Acide	F.	g.	cm ³ ClH 0,1094 n	M		Eau de crist.	Sel acide ou neutre
				calc.	trouv.		
Acide formique.....	150-151	0,2058	17,62	212,3	213,3	—	—
— acétique.....	135-136	0,1669	14,70	244,3	244,8	1 mol.	—
— propionique.....	151-152	0,1998	15,13	240,3	241,4	—	—
— glycolique.....	146-147	0,1986	14,96	242,3	242,6	—	—
— oxalique.....	195-196 d*	0,2019	17,42	422,5	423,8	—	neutre
— malonique.....	145-146 d	0,2003	13,63	270,3	268,5	—	acide
— éthylmalonique.....	120-121	0,2018	14,80	500,6	498,4	2 mol.	neutre
— fumarique.....	182-183 d	0,2004	15,75	466,5	465,1	1 mol.	neutre
— maléinique.....	173-174 d	0,2012	13,11	282,3	280,5	—	acide
— benzoïque c.....	166,5-167,5	0,2010	12,73	288,4	288,6	—	—
— cinnamique.....	178-179	0,2012	11,79	314,4	311,8	—	—
— <i>o</i> -bromobenzoïque.....	170-171	0,2016	10,03	367,3	367,4	—	—
— salicylique.....	147-148	0,2022	12,20	304,4	303,3	—	—
— anisique.....	184-185	0,1836	10,62	318,4	316,0	—	—
— anthranilique.....	142-143	0,2002	18,08	303,4	303,6	—	—
— amygdalique.....	164-165	0,2006	11,48	318,4	319,4	—	—
— benzènesulfonique.....	148-149	0,2036	11,51	324,4	323,3	—	—
— <i>o</i> -toluènesulfonique.....	170-171	0,2038	11,00	338,4	338,8	—	—
— <i>p</i> -toluènesulfonique.....	182-183	0,2030	11,04	338,4	336,2	—	—
— sulfosalicylique, 1 : 2 : 5.	203-204	0,2058	9,83	384,4	382,5	—	acide
— sulfanilique.....	187-188	0,2033	16,35	339,4	340,9	—	—
— benzoïque- <i>o</i> -sulfonique..	205-206	0,1990	13,64	534,6	533,4	—	neutre
— benzoïque- <i>m</i> -sulfonique.	163-164	0,2015	10,06	368,4	366,2	—	acide

* Chauffé lentement. Plongé dans un bain préalablement chauffé jusqu'à 198°, le point de destruction est 203°.

Trois des sels examinés cristallisent avec de l'eau de cristallisation. Dans deux des cas, l'eau peut être enlevée par dessiccation sur P_2O_5 dans le vide à température élevée.

de la désamination des amino-acides et cette ammoniacque avant sa transformation en urée a donc été en contact avec des acides à saturer. La saturation de ces acides n'a pu manquer de s'effectuer alors. D'autre part, le foie ne peut faire de l'urée qu'avec des ions NH_4 munis des oxhydriles correspondants :



Les ions NH_4 privés de leurs oxhydriles ne peuvent concourir à la formation de l'urée et ils s'élimineront par le rein en même temps que des radicaux d'acides en nombre équivalent. La théorie officielle chargerait le rein de réparer un excès de zèle du foie.

Il y a d'ailleurs dans cette théorie une part de vérité. Il est très vraisemblable que dans tous les tissus l'urée peut s'hydrater et former du carbonate d'ammoniacque, puisque cette réaction s'effectue spontanément : l'urée en milieu acide donne très facilement, sans intervention d'aucun ferment, du carbonate d'ammoniacque qui neutralise progressivement le milieu. L'erreur est de faire de cette réaction le privilège du rein.

Résultats expérimentaux. — Pour les raisons données plus haut, les expériences se font en séries. L'urine est prélevée par demi-heures.

Nous n'avons pas à rechercher ici une définition exacte de l'acidité urinaire. Nous la mesurerons, conventionnellement si l'on veut, par le nombre de centimètres cubes de liqueur alcaline décinormale nécessaires pour faire virer au rose 10 cm^3 d'urine additionnée de quelques gouttes de phtaléine.

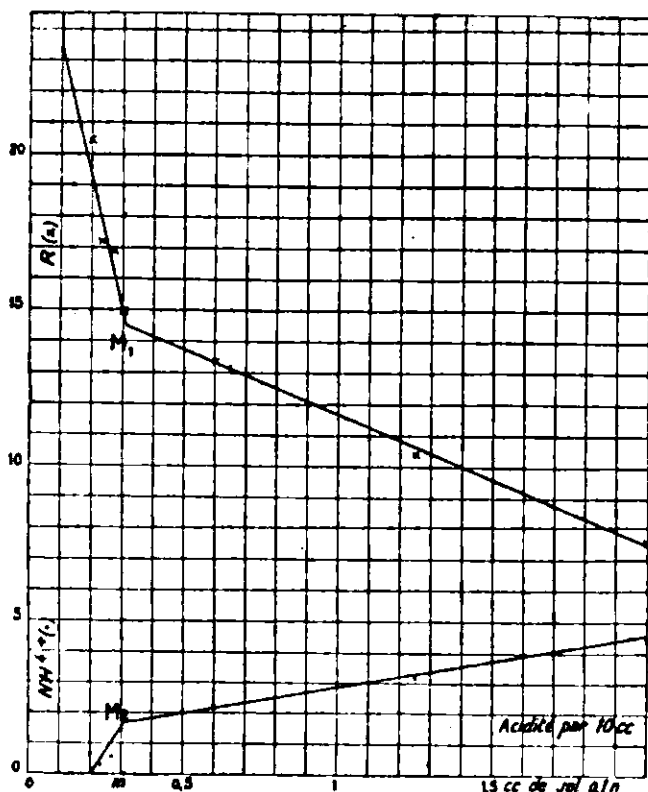
Nous déterminerons l'ammoniacque par la méthode au formol. Il est vrai que nous obtenons ainsi plus que l'ammoniacque. L'excédent représente des corps assez voisins de l'ammoniacque pour qu'on puisse leur donner la même signification. L'évaluation sera faite en centimètres cubes de liqueur décinormale, correspondant par conséquent par titre à 1,4 g. de N.

Avec la même unité nous déterminerons l'urée à l'hypobromite, toujours par 10 cm^3 d'urine. Naturellement nous retrancherons du résultat trouvé l'ammoniacque précédemment déterminée. Chaque centimètre cube de liqueur décinormale correspond donc à 0,003 g. d'urée.

Nous donnons ci-dessous le graphique correspondant à une de nos expériences prise au hasard. Elle porte sur un sujet normal âgé de 30 ans. Elle débute 20 minutes après un léger repas (une tasse de café et quelques grammes de pain). On porte en abscisses l'acidité définie comme il a été dit plus haut et sur chaque ordonnée on marque par le signe $\times$ la valeur du rapport R, par un point la valeur de l'ammoniacque. Par exemple pour une détermination, l'acidité par 10 cm^3 est 0 $m = 0,3$; l'ammoniacque, $m M_2 = 1,5$ et le rapport R, $m M_1 = 14,9$.

On voit que les points représentatifs du rapport R et les points représentatifs de l'ammoniacque se trouvent répartis sur deux segments sensiblement rectilignes formant un coude pour le rapport R

en M_1 , pour l'ammoniaque en M_2 , ces deux points ayant une abscisse commune Om . Ce fait n'est pas isolé et se retrouve dans toutes nos séries d'expériences. Pour l'acidité $Om = 0,3$ un chan-



gement de régime, correspondant à un certain pH du sang, s'est évidemment produit dans la neutralisation des acides, vraisemblablement par intervention d'un facteur de neutralisation autre que l'ammoniaque, permettant pour cette neutralisation une contribution moins avancée de l'ammoniaque, par suite une augmentation moins rapide du nombre des ions NH_4 dans l'urine et mettant à la disposition du foie pour la fabrication de l'urée une plus grande quantité de NH_4^+ munis d'oxyhydriles correspondants.

La considération du rapport R n'a donc jusqu'à présent d'autre valeur que celle que l'on peut attribuer à la détermination de l'ammoniaque urinaire, celle-ci en relation avec l'acidité. Ce fait est d'ailleurs généralement admis, mais retire une particulière netteté du fait de la technique suivie dans les expériences.

Nous croyons devoir signaler deux cas particuliers.

D'abord celui des très faibles acidités que l'on peut réaliser facilement en faisant absorber au sujet des quantités convenables de bicarbonate de soude. Au-dessous de 0,1 d'acidité, pour le sujet en expérience, l'ascension de R quand l'acidité diminue est presque verticale et R atteint des valeurs très élevées de l'ordre de 50, les urines n'étant pas encore alcalines à la phtaléine.

L'explication est aisée. Les oxyhydriles étant en excès, aucun des ions NH_4 n'est privé de l'oxyhydrile qui lui est nécessaire pour donner de l'urée et, si le foie est normal, est éliminé sous cette forme et non à l'état de NH_4^+ .

Si l'on tient compte de la quantité d'urée, chaque molécule d'urée

correspondant à deux OH^- , on voit que le foie peut être considéré comme un des principaux organes chargés de remédier à une alcalose excessive. C'est dans cette région facilement réalisable des très faibles acidités que la considération du rapport $\frac{\text{urée}}{\text{ammoniaque}}$ pourrait être utile pour l'évaluation de l'intégrité de la fonction uréopofétique. Chez un malade à foie déficient une médication alcaline intempestive supprimant l'élimination d'une partie appréciable de NH_4 par le rein pourra déterminer un surmenage du foie entraînant des conséquences fâcheuses. Nous ne pouvons poursuivre notre étude plus loin dans ce sens, car dans un laboratoire de Faculté des sciences nous ne disposons pas de sujet convenant à ce genre d'études.

Un deuxième cas intéressant est celui qui est réalisé lorsque le volume de l'urine est très petit. Chez un sujet âgé, nettement brighitique, le volume des urines émises par période de 30 minutes descend parfois jusqu'à 3 cm^3 . Le rapport R correspondant à ces périodes s'abaisse jusqu'à 1,7 pour une acidité de 4,85, l'ammoniaque étant de 9,65 pour 10 cm^3 , l'urée de 16,23 soit en grammes $16,23 \times 0,003 = 0,049$ par 10 cm^3 et par litre 4,9 g. Le rapport R ne peut évidemment dans ce cas de concentration maxima donner aucun renseignement sur la fonction uréopofétique, celle-ci devant être évaluée par l'urée fabriquée par le foie qui dans ce cas est bien supérieure à l'urée excrétée par le rein.

Enfin, autre remarque, l'excrétion de l'ammoniaque n'est pas modifiée du fait de l'oligurie dans le même rapport que l'excrétion de l'urée. On peut en conclure raisonnablement que l'élimination de l'urée et celle de l'ammoniaque ne font pas intervenir dans le rein les mêmes éléments.

**N° 127. — Sur le dosage du manganèse et de l'oxygène actif des oxydes supérieurs de ce métal;
par M. J. A. MULLER.**

(6.4.1938.)

Dans nos recherches sur les oxydes de manganèse, intermédiaires entre le protoxyde et le bioxyde compris, j'ai été amené à vérifier les meilleures méthodes de dosage du manganèse et de l'oxygène actif des oxydes supérieurs de ce métal.

En ce qui concerne le dosage du manganèse, les meilleures formes qui conviennent pour déterminer sa masse, par voie gravimétrique, sont le sulfate manganoux anhydre et l'oxyde salin de manganèse. Quant à la détermination de l'oxygène actif d'un oxyde de manganèse, c'est-à-dire de l'oxygène en plus de celui du protoxyde, elle se fait en dosant, volumétriquement, l'iode mis en liberté par traitement de l'oxyde, dans une atmosphère d'anhydride carbonique, par l'acide chlorhydrique pur du commerce, étendu de son volume d'eau, en présence d'iodure de potassium pur cristallisé.

Les meilleurs procédés pour déterminer la masse du manganèse, aussi bien au point de vue de la simplicité que de l'exactitude des

résultats obtenus, consistent à amener ce métal à l'état de sulfate manganoux anhydre, ou bien d'oxyde salin ; conduites avec tous les soins voulus, ces deux méthodes donnent, en général, des résultats très concordants, comme on le verra plus loin en ce qui concerne les vérifications faites à ce sujet.

Pour transformer un oxyde de manganèse, intermédiaire entre le protoxyde et le bioxyde compris, en sulfate manganoux, on traite cet oxyde, à froid, dans une capsule en quartz transparent, par un léger excès d'acide sulfurique concentré, puis, après avoir couvert la capsule avec un couvercle en platine, on la chauffe, *très progressivement*, à l'aide d'une flamme molle, de façon à éliminer, très lentement, l'excès d'acide sulfurique, en évitant, autant que possible, toute projection de sulfate sur le couvercle qu'on maintient, du reste, à une température assez élevée pour empêcher la moindre condensation d'acide sur sa face interne. Quand on a toujours soin de chauffer le système à une température *bien inférieure* au rouge sombre, on obtient ainsi un résidu d'un *blanc parfaitement pur*, même sur les *parois inférieures* de la capsule ; lorsque ce résultat est atteint, on chauffe encore modérément cette dernière, après l'avoir découverte, jusqu'à élimination des dernières traces d'acide en excès, puis, après avoir réchauffé le couvercle, on recouvre la capsule et on laisse refroidir lentement, sous cloche, dans l'air parfaitement desséché, pour ne la peser que deux heures, au moins, après le chauffage ; on vérifie, — au besoin après nouveau traitement par quelques gouttes d'acide sulfurique, — qu'on obtient ainsi des résultats concordants, en faisant plusieurs chauffages et pesées successives (1). Le sulfate doit être entièrement soluble dans l'eau en donnant une solution neutre au tournesol.

Les transformations d'un oxyde de manganèse et celle du sulfate ou oxyde salin se font en chauffant progressivement ces corps, jusqu'au *rouge vif*, en présence de l'air, dans une capsule en *platine* ; la fin du chauffage s'effectue au chalumeau à air ; avec flamme oxydante et en ayant soin de tenir le couvercle, en platine, de la capsule, à une petite distance de celle-ci de façon à porter, grâce au pouvoir réflecteur du platine, la masse entière contenue dans la capsule à une même température, tout en maintenant la substance en présence d'un excès d'air.

Les deux séries suivantes de pesées montrent qu'on peut ainsi obtenir des poids concordants et que la masse d'oxyde salin résultant de la calcination d'un sulfate concorde, à un millième près, en moyenne, avec celle calculée.

I

	(2)	(1)	(3)	Moyenne
MnSO ₄	0,21822 g.	0,21811 g.	0,21819 g.	0,21817 g.
Mn ₃ O ₄	0,11053	0,11038	0,11035	0,11042
Mn ₃ O ₄	correspondant à 0,21817 g. de sulfate			0,11019

(1) Les traces d'eau absorbée pendant les pesées de la capsule couverte se déterminent directement au micromètre de la balance Curie utilisée.

II

MnSO ₄	0,21789 g.	0,21786 g.	0,21787 g.	0,21787 g.
Mn ₂ O ₄	0,11020	0,11005	0,11002	0,11009
Mn ₂ O ₄	correspondant à 0,21787 g. de sulfate			0,11004

Comme, pour une même masse de manganèse, le poids du sulfate est environ le double de celui qui correspond à l'oxyde salin, il est préférable, au point de vue de la précision, d'utiliser le mode de dosage à l'état de sulfate (2).

En ce qui concerne le dosage de l'oxygène actif, α , d'un oxyde de manganèse $Mn_2O_{4+\alpha}$, il se détermine de la façon suivante : dans un flacon bouché de 15 cm³, on pèse, par double pesée, le flacon étant débouché, de 0,1 g. à 0,2 g. d'oxyde, puis on y ajoute environ 3 g. d'iodure de potassium pur, cristallisé ; on purge ensuite d'air, par un courant d'anhydride carbonique pur, l'atmosphère du flacon et on ajoute 1 cm³ d'eau saturée de CO₂, plus 1 cm³ d'acide chlorhydrique concentré pur ; après avoir encore fait passer, pendant *quelques secondes*, de l'anhydride carbonique dans la partie supérieure du flacon, on bouche celui-ci avec son bouchon légèrement mouillé. Au bout de quinze minutes, pendant lesquelles on agite fréquemment le flacon par giration, on le remplit, à l'aide d'une pipette, d'eau saturée de CO₂, pour couler ensuite son contenu, après agitation à l'aide d'une baguette, dans un petit ballon à fond plat, muni d'un entonnoir et préalablement rempli, par déplacement, d'anhydride carbonique ; enfin on procède au titrage, à l'aide d'une liqueur d'hyposulfite N/10, après avoir dilué le liquide du ballon au même volume que celui qui a servi à fixer, à l'abri de l'air, le titre déci-normal de cette liqueur à l'aide d'une solution d'iode (3), préalablement acidulée par un centimètre cube d'acide chlorhydrique.

(2) Dans les pesées faites à l'aide d'une balance Curie, sensible au dixième de milligramme, installée d'une façon très stable, à l'abri de toute vibration, dans une salle à température constante pendant les pesées, on peut généralement apprécier les lectures au micromètre, faites 4 à 5 minutes après le déclenchement très lent du fléau, à quelques centièmes de millig. près. En faisant un nombre assez grand de déterminations on peut ainsi évaluer les pesées très exactement, en ayant soin de mettre la balance au zéro, alors que les plateaux de celle-ci sont chargés d'un poids p , très voisin de celui de l'objet à peser, puis de remplacer ensuite le poids exact p par l'objet à peser et d'évaluer, au micromètre, la petite différence, $\pm \epsilon$, avec le zéro : le poids de l'objet est ainsi égal à $p \mp \epsilon$.

Le zéro de la balance doit du reste être vérifié, plusieurs fois, avant et après la pesée de l'objet.

(3) Cette solution, qui doit être conservée à l'obscurité, dans un lieu frais, se prépare en pesant exactement, par double pesée, dans un petit flacon débouché, environ 13 g. d'iode sublimé, plusieurs fois resublimé, puis, quand la tare est à peu près établie, on aspire à l'aide d'un tube les traces de vapeur d'iode du flacon, pour établir ensuite le poids exact de ce métalloïde, poids qu'on réduit au vide. On met alors, dans le flacon, un excès d'iodure de potassium cristallisé, puis un peu d'eau pour dissoudre la totalité de l'iode, après avoir muni le flacon de son bouchon à l'émeri, préalablement humecté d'eau ; enfin on transvase le contenu du flacon

On a vérifié la méthode de dosage qu'on vient d'indiquer en opérant sur un oxyde de manganèse obtenu par calcination du sulfate manganoux pur du commerce, préalablement soumis à une série de cristallisations fractionnées. Un premier dosage du manganèse, à l'état de sulfate, dans l'oxyde obtenu, a donné 72,01 Mn 0/0; à la suite d'une nouvelle calcination de l'oxyde, on a trouvé, d'après la moyenne de six pesées du sulfate, 72,00 Mn 0/0. Il résulte de ce dernier nombre que l'oxyde utilisé avait la composition centésimale suivante, composition qui est très voisine de celle de l'oxyde salin pur :

	oxyde utilisé	Oxyde salin pur
Manganèse	72,00	72,03
Oxygène du protoxyde.....	20,97	20,98
Oxygène actif	7,03	6,99
	100,00	100,00

Le tableau suivant permet de vérifier les concordances entre les résultats des dosages directs de l'oxygène actif et ceux déduits de la composition de l'oxyde utilisé, qu'on vient de donner.

	I	II	III
Poids d'oxyde.....	0,19868 g.	0,16803 g.	0,11607 g.
Titre hypo N/10 (1 cm ₃ = 0,8 ox.)..	17,49 cm ₃	17,70 cm ₃	10,23 cm ₃
Oxygène actif trouvé.....	0,01399 g.	0,01256 g.	0,00818 g.
Oxygène actif calculé.....	0,01397	0,01252	0,00816

En moyenne on a donc trouvé par titrage, pour 100 d'oxyde, 7,05 d'oxygène actif au lieu de 7,03, nombre déduit du dosage du manganèse dans l'oxyde utilisé.

Conduits avec soin et basés sur plusieurs déterminations pour chaque quantité à obtenir, les procédés de dosage du manganèse et celui de l'oxygène actif dans un oxyde supérieur de ce métal donnent donc des résultats très satisfaisants. En particulier, en ce qui concerne le dosage de l'oxygène actif, la méthode proposée est plus précise et surtout beaucoup plus simple et plus pratique que celle qui consiste à traiter l'oxyde par l'acide chlorhydrique concentré, préalablement refroidi et à doser le chlore dégagé par ébullition; cette dernière méthode donne, en effet, presque toujours lieu, malgré les précautions prises, à de petites pertes de chlore et son exécution est assez délicate.

dans un ballon d'un litre qu'on remplit finalement, après agitations successives, jusqu'au trait, avec de l'eau pure, puis, après une dernière agitation assez prolongée, le ballon étant muni de son bouchon *légèrement* vaseliné, on prend la température du liquide.

La liqueur d'hypo-sulfite, rendue légèrement alcaline par une petite pastille de soude, doit également être conservée à l'obscurité, dans un lieu frais.

N° 128. — Sur la préparation d'un hydrate de bioxyde de manganèse stable dans l'air sec, à la température ordinaire ; par M. J. A. MULLER.

(6.4.1938.)

En réduisant, à la température ordinaire, le permanganate de potassium, en milieux aqueux, fortement nitrique, par l'acide oxalique en quantité insuffisante pour réduire la totalité du manganèse heptavalent en manganèse tétravalent, on obtient un précipité brun chocolat qui, après lavage complet et dessiccation dans l'air sec, à faible pression, se présente sous la forme d'une masse noire, brillante, relativement très hygrométrique dans l'air humide, répondant sensiblement à la formule $(\text{MnO}_2)_x\text{H}_2\text{O}$.

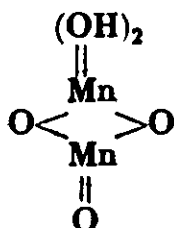
A une solution aqueuse d'un demi-litre, contenant un décilitre d'acide nitrique pur à 36° B^é et 3 g. de permanganate de potassium, on ajoute rapidement, après avoir ramené la température à 20°, une solution aqueuse d'un demi-litre contenant 3 g. d'acide oxalique cristallisé, soit 84 0/0 de la quantité théoriquement nécessaire pour transformer le manganèse de l'acide permanganique en bioxyde, suivant l'équation :



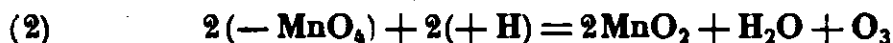
Après vive agitation du mélange, la réaction ne tarde pas à se produire, avec dégagement d'anhydride carbonique, tandis qu'on refroidit pour ramener la température vers 20°. Au bout de quelque temps, on obtient ainsi un précipité brun chocolat, peu dense et qui ne se dépose que très lentement, tandis que le liquide est encore fortement coloré en rouge. Quand le précipité s'est complètement déposé, — ce qui exige au moins trois jours, — on décante le liquide clair et on filtre le résidu, à la trompe, dans un creuset filtrant pour le laver ensuite, en ayant soin, après chaque nouvelle addition d'eau, de le délayer dans ce liquide et de continuer les lavages jusqu'à ce que le liquide qui filtre ne soit plus acide et ne laisse plus de résidu à l'évaporation. Enfin le précipité, parfaitement lavé, est maintenu, pendant deux mois, sous cloche où l'on fait un vide partiel, en présence d'acide sulfurique concentré. On obtient ainsi une masse fissurée, d'un noir brillant, qu'on conserve dans un flacon bouché, à bouchon légèrement vaseliné, car il est très hygrométrique à l'air humide.

L'analyse du produit obtenu, faite en suivant la technique indiquée dans le mémoire précédent, montre que ce composé, supposé anhydre, répond à la formule $\text{MnO}_{1,978}$, soit, sensiblement, MnO_2 .

D'autre part, le dosage de l'eau donne pour 100 parties d'oxyde anhydre, 10,53 d'eau, nombre très voisin de 10,41 qui correspond à l'hydrate $(\text{MnO}_2)_2\text{H}_2\text{O}$ dont la constitution la plus simple répond à l'hydroxyde :



Dans la préparation de l'hydroxyde, dont il vient d'être question, la presque totalité de ce corps se forme pendant la réaction (1) qui, une fois commencée, est très rapide; cependant une petite fraction du bioxyde formé provient, dans ce cas, de la décomposition spontanée de l'ion permanganique, pendant qu'on abandonne le mélange à lui-même, avant décantation du liquide clair surnageant le dépôt d'oxyde formé. En conservant ce liquide, pendant plusieurs mois, à température sensiblement constante et à l'obscurité, on constate, en effet, qu'il se dépose sur les parois du flacon bouché, où il se trouve, un dépôt d'oxyde manganique alors que le liquide dégage une odeur d'ozone. Il se produit donc ici une décomposition de l'ion permanganique, encore libre dans la solution rouge, décomposition qui peut s'exprimer par la réaction, non limitée :



Comme, par suite de la grande quantité d'acide nitrique contenu dans le mélange, où le radical permanganique se trouve très dilué, ce mélange contient un excès d'ions hydrogène relativement considérable, il en résulte que la décomposition précédente est du premier ordre et que la fraction d'unité de masse, x , du groupe $2(-\text{MnO}_4)$, décomposée au bout du temps t à partir de l'origine de la réaction a pour expression :

$$x = 1 - e^{-\lambda t}$$

intégrale de la vitesse de réaction à l'instant t :

$$\frac{dx}{dt} = \lambda(1 - x)$$

Dans ces expressions, le *coefficient de vitesse* λ a une valeur constante à état physique constant. Vers 25° et à l'obscurité on a trouvé, en suivant la marche de la réaction (2), que la valeur moyenne de λ était, dans ce cas, égale à 0,04, en prenant pour unité de temps le jour de 24 heures.

La décomposition dont il s'agit est donc une réaction relativement très lente, dans les conditions actuelles du système, malgré le grand excès d'ions hydrogène qui la favorise; pour $t = 3$ jours, on a, en effet, $x = 0,113$ seulement et comme, à la fin de la réaction (1), le mélange ne contient plus que les 16 centièmes du manganèse permanganique mis en œuvre, la quantité de bioxyde, provenant, au bout de trois jours, avant la décantation du liquide de la réaction (2), représente moins des deux centièmes du permanganate utilisé, car $0,16 \times 0,113 = 0,018$.

Ainsi, au point de vue quantitatif, le rendement de cette dernière réaction est, à cause de sa lenteur, à peu près négligeable en comparaison de celui de la réaction (1) qui, une fois activée, est très très rapide. Ceci montre l'importance des vitesses relatives de réaction, en chimie.

N° 129. — Sur la réduction du permanganate de potassium, en milieux aqueux, par l'acide oxalique ; par M. J. A. MULLER et M^U Eglantine PEYTRAL.

(6.4.1938.)

La réduction du permanganate de potassium par l'acide oxalique, en milieux aqueux, donne lieu à la formation d'un manganite de potassium hydraté, dont la formule brute la plus simple a pour expression :



Ce manganite, traité par l'acide nitrique à 36° B^é, fournit, après lavage à l'eau, un hydroxyde manganique contenant encore une petite quantité de nitrate de potassium. Chauffé vers 110°, cet hydroxyde perd de l'eau et de l'oxygène et, dans deux expériences différentes, on a ainsi obtenu, après déduction du nitrate, un résidu répondant à la formule :



Enfin, chauffé vers 350 à 400°, l'hydroxyde précédent perd complètement son eau ainsi qu'une partie de son oxygène pour laisser finalement un résidu ayant pour formule brute :



Théoriquement, pour réduire, avec la quantité *minima* d'acide oxalique, le manganèse heptavalent du permanganate à l'état de manganèse tétravalent du bioxyde, il faut traiter deux molécules de permanganate de potassium par trois d'acide oxalique, le carbone de cet acide devant, dans ce cas, passer entièrement, à la température ordinaire, à l'état d'anhydride carbonique et de bicarbonate de potassium :



A une solution de 3,16 g. de permanganate dissous dans 65 g. d'eau, on ajoute, vers 20°, une solution de 3,78 g. d'acide oxalique cristallisé pur, dissous dans 50 g. d'eau. Il ne paraît d'abord se produire aucune réaction, puis, dès que le mélange commence à se colorer en brun, par suite de la formation d'une solution colloïdale, le mélange s'échauffe et une réaction assez vive, qu'on modère en refroidissant, se déclare en même temps que la solution colloïdale se concentre ; cette solution ne tarde pas à commencer à flocculer et la précipitation est complète, ou sensiblement, au bout d'un jour, mais le liquide surnageant le précipité est encore légèrement coloré

en rouge ; on le décolore sensiblement en le chauffant un instant vers 40 à 50°, puis en l'abandonnant de nouveau pendant deux jours avant de filtrer.

Dans une seconde expérience, on laisse le mélange d'acide oxalique et de permanganate s'échauffer spontanément : dans ce cas, la réaction est, nécessairement, beaucoup plus vive, puisque, pendant qu'elle s'effectue, la température du système s'élève d'une quinzaine de degrés.

Les mélanges obtenus, dans les deux expériences précédentes, sont filtrés, à la trompe, dans des creusets filtrants, puis les précipités sont complètement lavés à l'eau.

Les précipités, après complet lavage, contenaient encore une quantité notable de potassium et, d'après les quantités de manganèse contenues dans les précipités de bioxyde de manganèse hydraté formés et celles du potassium correspondant aux masses de bicarbonate de potassium retrouvées dans la totalité des liquides filtrés, il résulte que les rapports respectifs des masses du potassium à celles du manganèse ont été, dans les deux expériences, égaux à :

$$0,3170$$

Ce rapport correspond à un manganite de potassium hydraté ayant pour formule :



dans laquelle le rapport de la masse du potassium à celle du manganèse est égal à :

$$0,3163$$

En traitant ce manganite par l'acide nitrique à 36° B^é, puis lavant complètement les résidus concernant les deux expériences et les desséchant ensuite vers 110°, on a obtenu, en ce qui concerne la première expérience, une masse terne, assez friable, d'un brun foncé, alors que le résidu relatif à la seconde expérience, séché dans la même étuve, à côté de celui de la première, se présentait sous la forme d'une masse dure, à cassure brillante, d'un beau noir. L'un et l'autre de ces produits étaient encore hydratés ; on y a dosé l'eau en faisant passer, sur un poids de matière connu, chauffé vers 350 à 400°, un courant lent et prolongé d'air sec, qui, après son passage sur le produit chauffé, était reçu dans un tube à ponce sulfurique dont on a ensuite déterminé l'augmentation de poids. Sur la matière dont il s'agit, on a déterminé, en outre, d'abord la proportion de manganèse et son rapport atomique à l'oxygène de l'oxyde et, ensuite, les petites quantités de nitrate de potassium non enlevées par les lavages.

Les résultats de ces dosages ont été les suivants :

Première expérience		Seconde expérience	
MnO _{1,902}	89,78	MnO _{1,903}	89,20
H ₂ O	8,83	H ₂ O	10,57
NO ₃ K	1,21	NO ₃ K	0,29
	99,82		100,08

Déduction faite du nitrate, ces hydroxydes répondent, respectivement, aux formules suivantes :



ces formules exigent :

Calc.	Mn	58,96,	O	32,44,	H ₂ O	8,60
Tr.	Mn	58,59,	O	32,46,	H ₂ O	8,95

et

Calc.	Mn	57,72,	O	31,76,	H ₂ O	10,52
Tr.	Mn	57,62,	O	31,88,	H ₂ O	10,50

Les températures de 350 à 400°, auxquelles on a soumis, afin de les déshydrater complètement, les produits partiellement desséchés dont on vient de donner les compositions, ont été repérées à l'aide d'un couple thermo-électrique. Des pertes de poids de ces produits, pendant le chauffage à 350-400°, et des compositions des oxydes, séchés vers 110°, indiquées pins haut, on a déduit que le rapport atomique $\frac{\text{O}}{\text{Mn}}$ des résidus complètement déshydratés devait être égal à 1,533, nombre très voisin de celui donné directement par dosage iodométrique, soit 1,537; ce dernier rapport est très rapproché de 1,555 correspondant à l'oxyde :



Pour ce qui est relatif au sujet de la réduction du permanganate de potassium par l'acide oxalique en milieu aqueux, il convient encore de faire quelques remarques.

Dans une note précédente (1), nous avons montré qu'en milieu aqueux sulfurique, la réduction du permanganate par l'acide oxalique était autocatalysée par le sulfate manganoux qui prend naissance dans la réaction. Or on a vu plus haut qu'en solution simplement aqueuse la vitesse de réaction de l'acide oxalique sur le permanganate est d'abord extrêmement lente et que ce n'est qu'après que la solution a commencé à se colorer en brun, par suite de la formation d'un composé colloïdal, que la vitesse de la réaction s'accélére considérablement. Afin de montrer que cette accélération est bien due, dans ce cas, à la formation du composé colloïdal qui prend naissance, on a fait l'expérience suivante : on a préparé, *simultanément*, deux mélanges identiques à ceux dont il a été question au commencement de la présente note, puis on a ajouté, à l'un de ces mélanges, une *petite fraction* d'un mélange déjà en pleine réaction vive, d'une préparation un peu antérieure; or cette addition a eu pour effet de provoquer, *immédiatement* une *réaction vive* du système ainsi traité, alors que le système témoin se montrait encore sensiblement inactif. Il se produit donc également ici une catalyse de la vitesse de réaction due à cette réaction même, c'est-à-dire une *autocatalyse*.

Ces phénomènes d'autocatalyse sont d'ailleurs des questions

(1) Bull. Soc. Chim. France (5), 1935, 2, 1457.

d'actualité et, en particulier en ce qui concerne la cinétique de la réduction du radical permanganique, ils ont déjà été l'objet d'un certain nombre de travaux récents, dont il convient surtout de citer ceux de MM. H. F. Launer et D. M. Yost (2) et de M. Milton J. Polissar (3).

**N° 130. — Sur quelques colorants azoïques
dérivés de l'hydroquinone;**

par Charles STAHLING et Marcel BADER.

(6.4.1938.)

On sait que toutes les tentatives faites pour copuler directement un diazoïque avec l'hydroquinone ont échoué en raison des fortes propriétés réductrices de celles-ci. (Witt et Johnson, *Ber.*, 1893, **26**, 1908). Orton et Everatt (*Soc.*, 1908, **93**, 1031) précisent que l'hydroquinone réduit le diazoïque en donnant de la quinone.

Pour obtenir les diazoïques dérivés de l'hydroquinone, Witt a préconisé de bloquer un des oxydrides de l'hydroquinone, de copuler la monobenzoylhydroquinone, puis de saponifier le produit obtenu. (Witt et Johnson, *loc. cit.*).

Cette méthode présente des inconvénients, notamment celui de nécessiter, par suite de l'insolubilité dans l'eau de la benzoylhydroquinone, une copulation en milieu alcoolique, de rendements toujours médiocres, en raison de la décomposition des diazoïques par l'alcool.

Il a paru intéressant d'effectuer le blocage d'un des oxydrides hydroquinoniques par estérification au moyen de la chlorhydrine sulfurique en milieu pyridinique suivant une méthode indiquée par Verley pour les monophénols et largement employée par l'un de nous dans la préparation des indigosols.

Cette méthode fournit, d'une façon simple, un ester sodico-sulfurique de l'hydroquinone, soluble dans Aq, qui permet d'effectuer ensuite une copulation en milieu aqueux, donc dans de meilleures conditions de rendement.

Quoique la préparation des monoesters sulfuriques se soit montrée à vrai dire plus délicate qu'il n'était prévu, cette manière de procéder a pleinement réussi en ce qui concerne la préparation des azoïques. Elle a permis de préparer, dans de bonnes conditions, d'abord les esters sodicosulfuriques de divers azoïques de l'hydroquinone, ensuite les azoïques libres eux-mêmes.

Ce sont, les uns et les autres, des colorants cristallisés et faciles à isoler. Ils ne paraissent pas, pour le moment, présenter d'intérêt pratique. En bain acide ils teignent la laine dans des tons jaunes, orangés et bruns, sans solidité.

(2) H. F. LAUNER et D. M. YOST, *Bull. Soc. Chim. France (Documentation)*, 1935, C. P. 174; et *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 2571.

(3) M. MILTON et J. POLISSAR, *J. Chemistry*, vol. XXXIX, n° 8, nov. 1935.

La proximité du chromophore et de l'auxochrome OH aurait pu faire prévoir des résultats favorables par chromatage ultérieur ou par formation de molécules métallifères. D'autre part l'insolubilité de l'azolque à l'état libre pouvait faire supposer que, teignant par l'intermédiaire de son ester soluble décomposable, on pourrait obtenir formation sur libre de l'azolque libre, insoluble, plus solide, tel quel ou chromaté.

Aucune de ces présomptions n'ayant été vérifiée, nous n'avons pas poursuivi très loin l'étude des colorants de cette série. Nous croyons cependant utile de consigner ci-après les résultats que nous avons obtenus.

I. Préparation du monoester sodicosulfurique de l'hydroquinone.

La méthode appliquée par Baumann (*Ber.*, 1878, **11**, 1907) pour la préparation du composé potassique par action du pyrosulfate de potassium sur une solution potassique d'hydroquinone ne donne que de très mauvais rendements.

La méthode de Verley (*Bull. Soc. Chim.*, 1901, **25**, 46), appliquée à l'hydroquinone, nous a toujours fourni une forte proportion de diester, quelles que soient les modifications apportées au procédé décrit par l'auteur (température, solvants, etc.) et on n'est jamais parvenu à obtenir plus de 50 0/0 de rendement en mono-ester.

Les meilleurs résultats ont été obtenus comme suit :

hydroquinone..... 11 g. (1/10 mol).
sont dissous dans :
chloroforme..... 110 g.
pyridine..... 20 g. (2/10 mol. + 25 0/0).

Dans cette solution on laisse tomber goutte à goutte en 1/2 heure, avec forte agitation, à 60° :

Chlorhydrate sulfurique..... 12 g. (1/10 mol.)

On chauffe encore 1 heure à reflux.

Séparation du diester. — Si le diester disulfurique dipyridinlque ne cristallise pas spontanément à froid, on provoque une séparation par addition de 50 cm³ d'éther sec. La couche supérieure (chloroforme plus éther) retient l'hydroquinone qui n'a pas réagi. La couche inférieure contient les produits de réaction. On fait subir à celle-ci encore une ou deux fois le même traitement puis on l'additionne de 3 à 4 volumes d'alcool abs. Le diester précipite. On le purifie par cristallisation dans l'alcool additionné de 10 0/0 de pyridine.

Longs cristaux prismatiques, incolores, sensibles à l'action de la chaleur. F. déc. 170-180°.

Analyse	C ₁₅ H ₁₆ O ₈ S ₂ N ₂	Trouvé	C 44,99	H 3,76
		Calculé	C 44,83	H 3,89
(SO ₂ H) 0/0 (par SO ₂ Ba)		Trouvé	37,13	Calculé 37,85

L'ester monosulfurique monopyridinique se trouve dans les eaux-mères après précipitation du diester.

Comme il ne se laisse pas isoler, on le transforme en ester monosodique par action de CO_3Na_2 en solution aqueuse. On chasse les solvants organiques par distillation à la vapeur d'eau et évapore à sec au B.-M. On extrait l'hydroquinone résiduaire au chloroforme et reprend par l'alcool, qui laisse ce qu'il peut s'être formé de diester disodique. On concentre la solution alcoolique et laisse cristalliser.

Par recristallisation dans Aq, le produit donne des bâtonnets incolores, se liquéfiant partiellement à 248-250°, correspondant à la formule :



Analyse	Perte 0/0 sous vide sulfurique	Trouvé	14,68 14,59	Calculé	14,52
	(SO_3Na) 0/0 (par SO_3Ba) dans $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OSO}_3\text{Na} \end{matrix}$	Trouvé	48,09 48,07	Calculé	48,60

Le diester dipyridinique mentionné plus haut peut donner par traitement à la HONa en solution dans l'alcool à 90° le diester disodique $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OSO}_3\text{Na})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qui cristallise par refroidissement en prismes transparents se décomposant à 110°.

Analyse	Perte 0/0 sous grand vide	Trouvé	10,16 10,37	Calculé pour $2\text{H}_2\text{O}$	10,28
	(SO_3Na) 0/0 (par BaSO_4) dans $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OSO}_3\text{Na})_2$	Trouvé	64,40	Calculé	65,63

La méthode ci-dessus ne fournissant, comme cela a été dit, que 50 0/0, au plus de monoester, seul utilisable pour la préparation des colorants azoïques décrits plus loin, on a élaboré une méthode donnant le monoester avec un rendement presque théorique à l'exclusion du diester.

Elle consiste à bloquer un des oxhydriles de l'hydroquinone par un reste acide organique, puis à sulfater le second oxhydrile et enfin à soumettre l'ester mixte ainsi obtenu à une hydrolyse alcaline. Celle-ci élimine le reste organique sans toucher au reste sulfurique.

Le seul monoester organique de l'hydroquinone connu à ce jour est la benzoylhydroquinone de Witt et Johnson, alors que de nombreux diesters sont connus. La difficulté de préparation des monoesters de composés dioxydrilés à l'exclusion des diesters, se retrouve également dans d'autres séries qui font actuellement l'objet d'une étude dont les résultats seront publiés ultérieurement.

Ester mixte benzolique et sulfurique de l'hydroquinone.

Monobenzoylhydroquinone	21,4 g. (1/10 mol.)
sont dissous dans :	
Chloroforme	200 g.
et Pyridine	25 g.

Dans la solution on fait arriver à température ordinaire, et en agitant :

Chlorhydrique sulfurique 15 g. (1/10 mol. + 30 0/0)

On monte à l'ébullition et s'y maintient 1 h. 1/2

On concentre à 1/2 et laisse cristalliser. Rendement 85 0/0.

Cristaux incolores transparents. F. déc. 124/134°.

Sel pyridinique $C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H} \\ \text{O} \cdot \text{CO} \end{smallmatrix} \text{C}_5\text{H}_4\text{N} = C_{11}H_{13}O_3SN$ Trouvé C 57,67 H 4,07
Calculé C 57,88 H 4,05

Sel sodique. — Le sel pyridinique est traité par Q équiv. de CO_3NaH en solution aqueuse à 60°. Par refroidissement on obtient des aiguilles incolores, assez peu solubles dans Aq, qui fondent partiellement à 256° avec déc.

$C_{11}H_{13}O_3\text{SNa}$ Trouvé C 48,8 H 3,05
Calculé C 49,34 H 2,86

Débenzoylation de l'éther mixte.

Il suffit de le porter à l'ébullition en solution avec CO_3Na_2 pendant quelques minutes pour lui faire perdre le reste benzoyl. On concentre fortement. Le monoester sodicosulfurique cristallise. Il est identique à celui qui est obtenu par sulfatation directe.

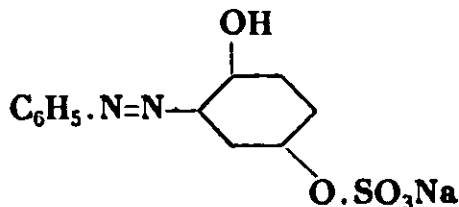
Tous les mono et diesters sulfuriques sont extrêmement solubles dans l'eau.

Ils sont particulièrement sensibles à l'hydrolyse acide, mais résistent par contre à l'hydrolyse alcaline dans les conditions ordinaires.

II. *Préparation des colorants azoliques.*

Nous avons d'abord copulé l'ester sodico-sulfurique de l'hydroquinone avec les diazoïques de l'aniline, de la toluidine et de la *p*-nitraniline, et obtenu trois esters sodico-sulfuriques d'azoïques, qui, saponifiés, nous ont fourni trois colorants lesquels ont été identifiés, avec ceux préparés par Witt par le détour de leurs esters benzoliques.

Ester sodicosulfurique du 2.5-dioxyazobenzène.



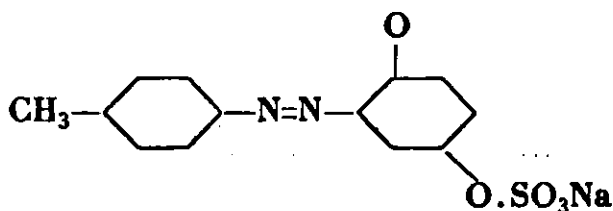
On diazote 2,5 g. d'aniline et copule à froid avec 5,3 g. d'ester sodico-sulfurique de l'hydroquinone, en présence de CO_3Na_2 .

La copulation se fait instantanément. On la laisse se parachever 1/2 heure, filtre, sèche et recristallise dans l'alcool.

Cristaux brun rouge, complètement insolubles dans l'éther.

F. 130°. Le produit se laisse hydrolyser avec la plus grande facilité. Par addition de quelques gouttes d'acide minéral on détermine, à froid, le départ du reste sodicosulfurique et obtient l'azolque libre, parfaitement soluble dans l'éther, qui, repris par l'éther et recristallisé dans l'acide acétique a été identifié avec l'aniline-azobydroquinone de Witt. Toutefois le P. F. (152-156°), pris au microscope sur la plaque chauffante, s'avère de quelques degrés plus élevé que le P. F. indiqué par Witt (145-148°).

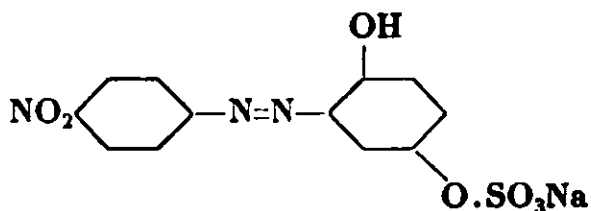
Ester sodicosulfurique du 4-méthyl-2'.5'-dioxyazobenzène.



Préparation analogue à la précédente.

Cristaux jaune brun. Recristallisé dans Aq chaude puis lavé à l'éther et recristallisé dans l'alcool, le produit fond à 156-158°. Il s'hydrolyse avec la plus grande facilité, sous la seule influence des vapeurs acides du laboratoire. Si on parachève cette hydrolyse en additionnant la solution aqueuse de quelques gouttes d'acide minéral, on retrouve la *p*-toluidine-azohydroquinone préparée par Witt. Toutefois notre produit, purifié, fond à 180-186° (Witt 168-170°).

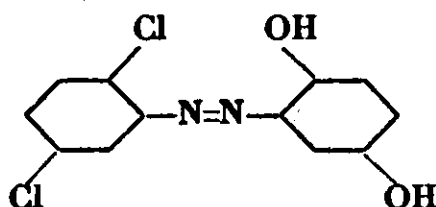
Ester sodicosulfurique du 4-nitro-2'.5'-dioxyazobenzène.



Préparation analogue. Par recristallisation dans l'alcool, puis dans l'alcool additionné d'Aq, jusqu'à commencement de cristallisation, on obtient des cristaux rouge vif, insolubles dans l'éther, solubles en rouge bordeaux dans les alcalis. F. 190° avec déc.

La saponification par ClH donne l'azolque libre, soluble dans l'éther, soluble en vert dans les alcalis, qui a été identifié avec la *p*-nitranilineazohydroquinone de Witt.

Ayant vérifié l'identité des colorants azolques obtenus par Witt avec ceux préparés par la méthode des esters sodicosulfuriques, produits nouveaux décrits plus haut, et ayant éprouvé la simplicité de cette méthode, nous avons profité des sels de diazonium stabilisés (composés zinciques, complexes divers) actuellement dans le commerce pour préparer à l'état d'esters et à l'état de phénols libres un certain nombre de colorants azolques nouveaux,

2.5-dichloro-2',5'-dioxyzobenzène.

1. *Ester sodicosulfurique.* — On ajoute à l'état solide en 3 h, en agitant :

Sel de diazodichloraniline : 20 0/0. 20 g.

Dans une solution de :

Ester sodicosulfurique d'hydroquinone.	5,3 g.
CO ₂ Na ₂	4 g.
Aq.....	40 cm ₃

On maintient nettement alcalin par addition de Q. S. de CO₂Na₂ solide, réchauffe à 30-35° et agite encore 3/4 d'heure, filtre le colorant et sèche à l'étuve. Rendement 80 0/0.

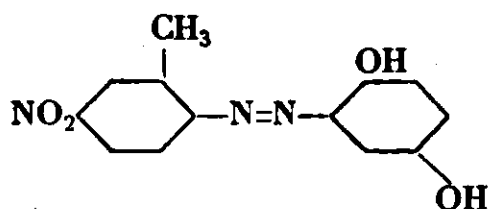
Lavé à l'éther, recristallisé deux fois dans l'alcool à 95 B⁶, le produit se présente en cristaux jaune brun, contenant 1 H₂O qu'il perd sous vide sulfurique, ainsi qu'en font foi les deux dosages d'azote et la perte de poids sous vide indiqués ci-après :

Produit séché à l'air	Trouvé N 6,73	Calculé pour 1 H ₂ O 6,93
Perte 0/0 sous vide sulfurique	Trouvé 4,53	Calculé pour 1 H ₂ O 4,43
Le produit anhydre, soumis à l'analyse, donne :	N Trouvé 6,06	Calculé 7,27

Chauffé à 190°, il se sublime; les tables cristallines se transforment en lances et aiguilles. Vers 250° il se décompose.

2. *Azolque libre.* — La solution aqueuse de l'ester sodicosulfurique est traitée par quelques gouttes de ClH, puis agitée avec de l'éther. La solution étherée, séchée sur Cl₂Ca, est filtrée puis évaporée à sec. Le résidu cristallin est recristallisé dans l'éther, puis dans l'alcool, enfin dans l'alcool aqueux.

On obtient des tables cristallines microscopiques rouge brun qui, vers 224°, subissent un changement cristallin en donnant des aiguilles fondant vers 246°.

2-méthyl-4-nitro-2'.5'-dioxyzobenzène.

1. *Ester sodicosulfurique.* — On ajoute, à la température ordinaire par tiers en 3 h., avec agitation :

Sel de diazo-*p*-nitroorthotoluidine à 20 0/0 14,3 g. dans :

Ester sodicosulfurique de l'hydroquinone...	4 g.
CO ₃ Na ₂	10 g.
Aq.....	80 cm ³

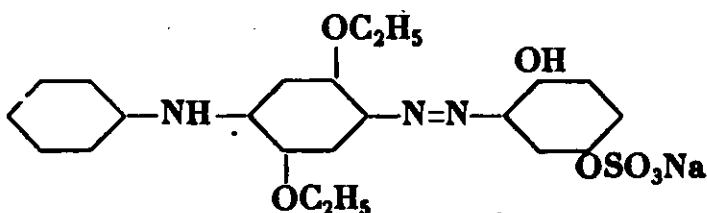
On maintient nettement alcalin par addition de Q. S. de CO₃Na₂ et suit la copulation par des touches au β -naphtol. Rendt 80 0/0.

Après recristallisation dans l'alcool à 95 B⁶, cristaux rouge brun. F. 190° avec déc.

2. *Azolque libre*. — On saponifie l'ester par le même processus que précédemment. On fait recristalliser dans l'alcool aqueux chaud. Cristaux rouges. F. 206-208°.

Dosage d'azote Trouvé N 14,93 Calculé N 15,4

Ester sodicosulfurique du 2.5-diéthoxy-4-benzoylamino-2'.5'-dioxyazobenzène.



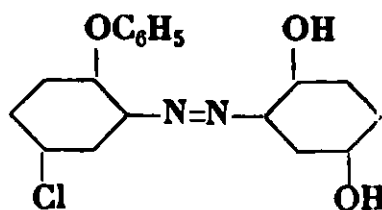
Processus de préparation analogue au précédent. Rendement 60 0/0.

Après lavage à l'éther et 3 cristallisations dans l'alcool, jolis cristaux rouge brun. F. 248°.

Trouvé N 7,74, 7,90 Calculé 8,03

Par traitement à Cl on obtient, après recristallisation dans l'éther en concentrant à 1/2, puis dans l'alcool, des paillettes cristallines donnant N 0/0 = 5,07 et de F. 88-90°. La formule de ce corps n'a pas été établie.

2-phénoxy-5-chloro-2'.5'-dioxyazobenzène.



1. *Ester sodicosulfurique*. — Même processus de préparation.

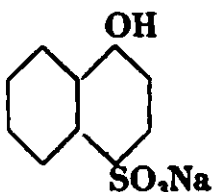
On fait recristalliser dans Aq. chaude. A froid, dépôt de très beaux cristaux dorés. Recrist. dans l'alcool. F. 170-172°.

2. *Azolque libre*. — Même processus.

Cristaux bruns F. 204/200° Trouvé 8,15 Calculé 8,24

Tous ces colorants s'étant montrés sans valeur tinctoriale, nous

avons essayé d'améliorer la qualité de la série en alourdissant la molécule, et avons, à cet effet, copulé les bases avec de l'ester sodicosulfurique du 1.4-dioxynaphtalène.



Les nuances, comme c'était à prévoir, montent dans l'échelle bathochrome. On obtient des rouges au lieu des jaunes et des orangés que donne l'hydroquinone, mais les qualités ne sont pas améliorées.

Comme ceux dérivés de l'hydroquinone, tous ces colorants présentent une solidité très médiocre aux acides, aux alcalis et à la lumière.

Strasbourg, Institut de Chimie.

(Laboratoire de Chimie organique appliquée.)

N° 131. — Densités, viscosités et conductibilités des solutions de chlorure de magnésium dans les alcools; par M. François OLMER.

(6.4.1938.)

En vue de recherches ultérieures sur l'électrolyse des solutions de chlorure de magnésium dans les alcools, j'ai été amené à mesurer la densité, la viscosité et la conductibilité de ces solutions en fonction de la concentration. Les résultats que je donne ici sont purement numériques; les problèmes qu'ils soulèvent ne seront peut-être élucidés que lorsque les résultats donnés par l'électrolyse seront plus avancés.

J'ai étudié les solutions des chlorures de magnésium anhydre ou hexahydraté dans le méthanol, l'éthanol, les propanols-1 et 2, les butanols-1 et 2, et le méthyl-3-propanol-1.

Ces solutions ont toujours été faites au moyen des alcools les plus purs du commerce, ayant subi deux distillations fractionnées sur colonne Robert, une première fois sur sodium, la seconde fois sur magnésium, et en ne prenant que les portions de distillation qui passent à température fixe.

On parlait de solutions très concentrées, soit de chlorure hexahydraté, soit de chlorure anhydre, obtenu par la méthode de M^{lle} Quinet (1); ces solutions étaient analysées et amenées à la concentration voulue par pesée et addition d'un poids déterminé d'alcool bidistillé.

On remarque, d'une façon générale, que dans les alcools primaires le chlorure hexahydraté est plus soluble que le chlorure anhydre. Pour les alcools secondaires, la solubilité de ce dernier étant très faible et la sursaturation gênante, les recherches commencées n'ont pas été poursuivies pour l'instant.

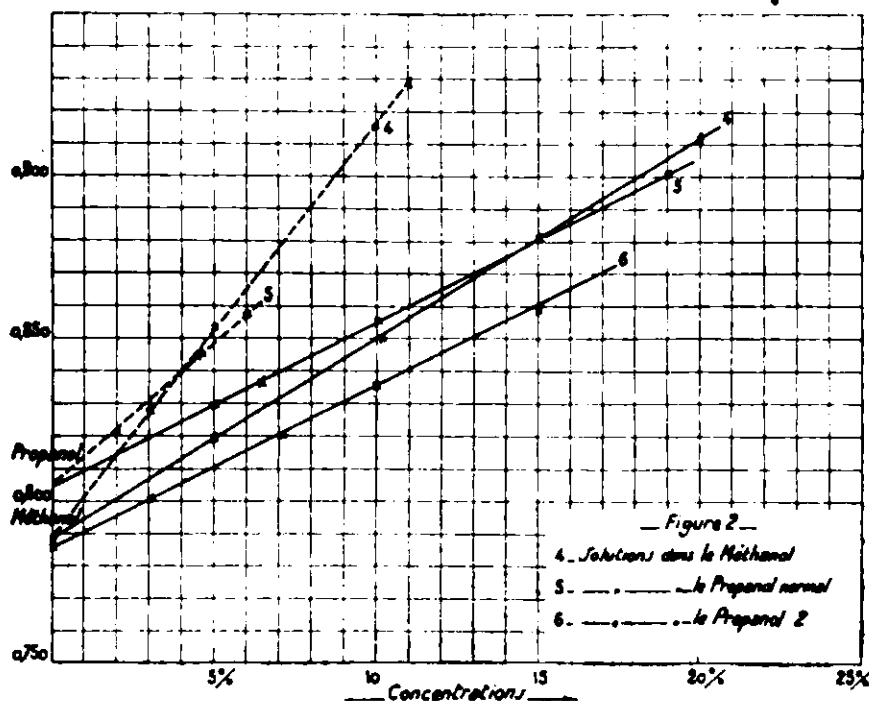
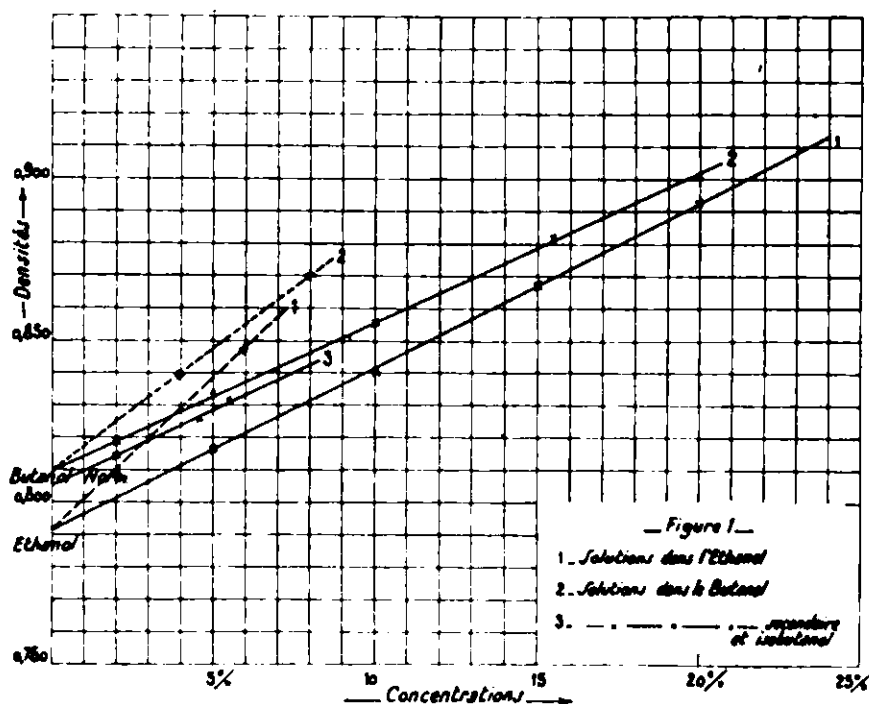
Les mesures étaient faites à 17°.

(1) M^{lle} QUINET, Thèse de Doctorat; Firmin-Didot, 29 avril 1937.

1° *Densités.* — Elles étaient prises au picnomètre, à 17°.

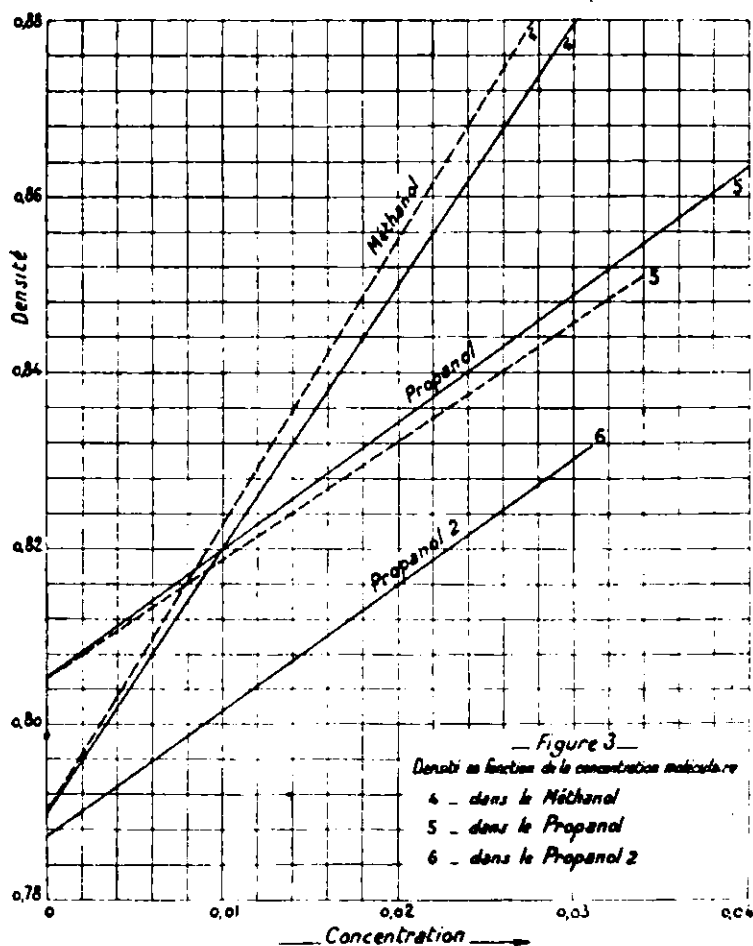
Les résultats obtenus sont représentés dans les figures 1 et 2 ; en portant en abscisses les concentrations en poids :

poids de corps dissous
poids total



Les courbes en tirets correspondent au chlorure anhydre. Les courbes sont droites, au moins aux concentrations inférieures à 10 0/0.

Si l'on porte en abscisses les concentrations moléculaires, $\left(\frac{\text{nombre de molécules de chlorure}}{\text{nombre de molécules d'alcool}} \right)$, les courbes correspondant au même alcool sont presque confondues pour les alcools en C_1 et C_2 , et ne s'écartent guère l'une de l'autre pour les alcools supérieurs (Fig. 3 et 4).



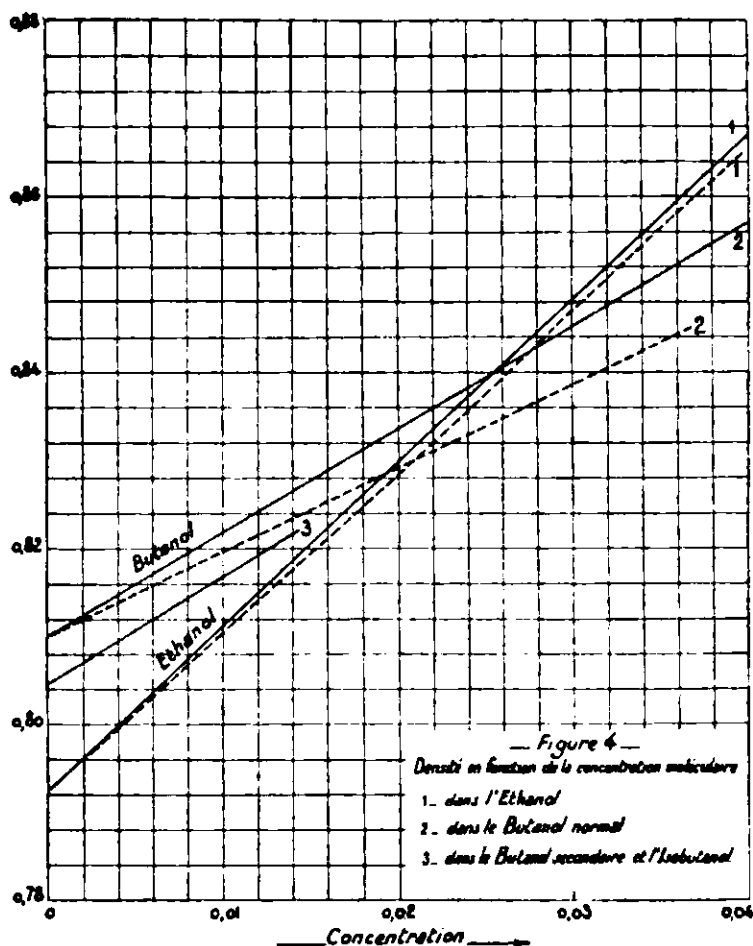
La densité du chlorure anhydre pour une même concentration moléculaire est plus grande que celle du chlorure hydraté pour le méthanol; elle est au contraire plus petite pour les alcools supérieurs.

J'ai fréquemment employé le fait que, dans le premier graphique, les courbes sont rectilignes, pour connaître rapidement la concentration d'une solution.

2° *Viscosités*. — Elles étaient prises par rapport à l'eau à 17° avec le viscosimètre d'Ostwald. La température n'étant assurée qu'à 1° près, les mesures individuelles ne sont pas très précises, mais la courbe permet d'avoir des valeurs moyennes plus exactes.

Les courbes des viscosités en fonction des concentrations en poids $\left(\frac{\text{poids du corps dissous}}{\text{poids total}} \right)$ montrent que, dans un même alcool, la viscosité du chlorure anhydre est beaucoup plus grande que celle du chlorure hydraté. Ces courbes ne sont pas reproduites dans ce mémoire.

Si l'on remplace dans les abscisses des courbes du chlorure hexahydraté, le rapport : $\frac{\text{poids du corps dissous}}{\text{poids total}}$ par le rapport :

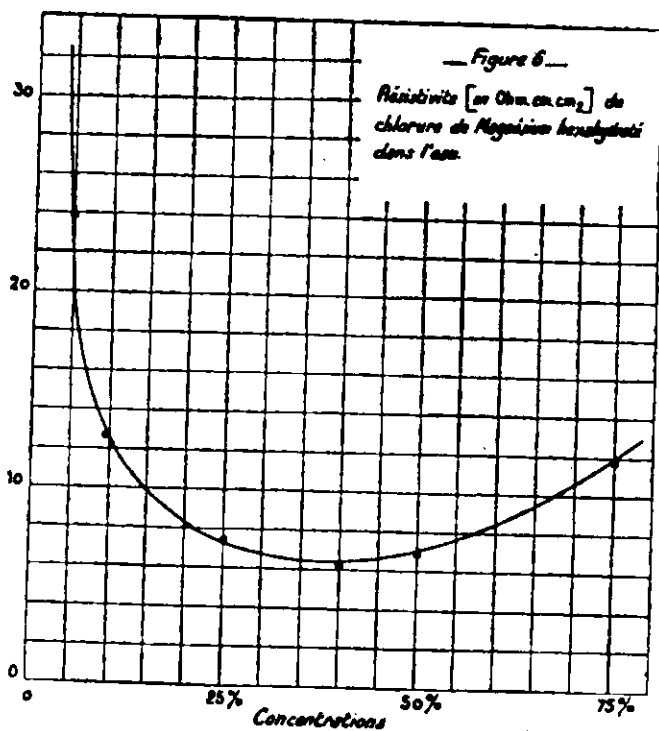
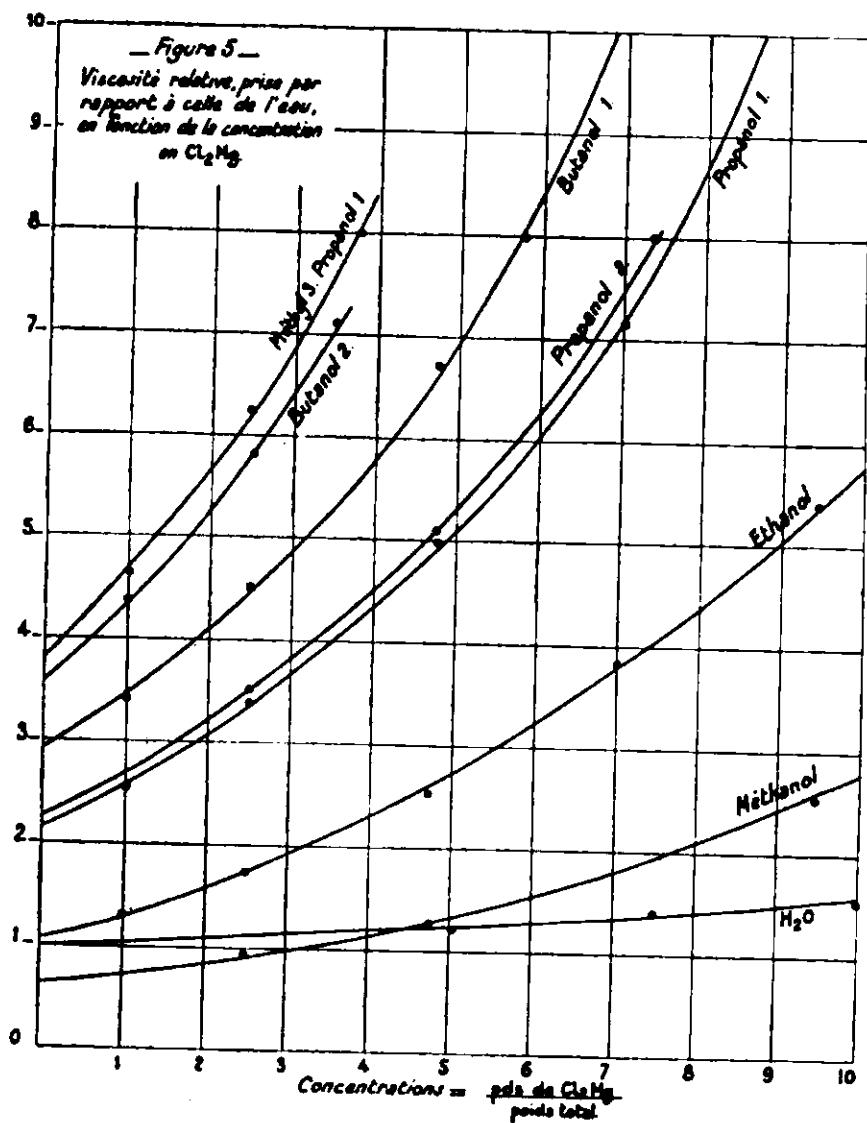


poids du chlorure anhydre
poids total (Fig. 5) les deux courbes pour un

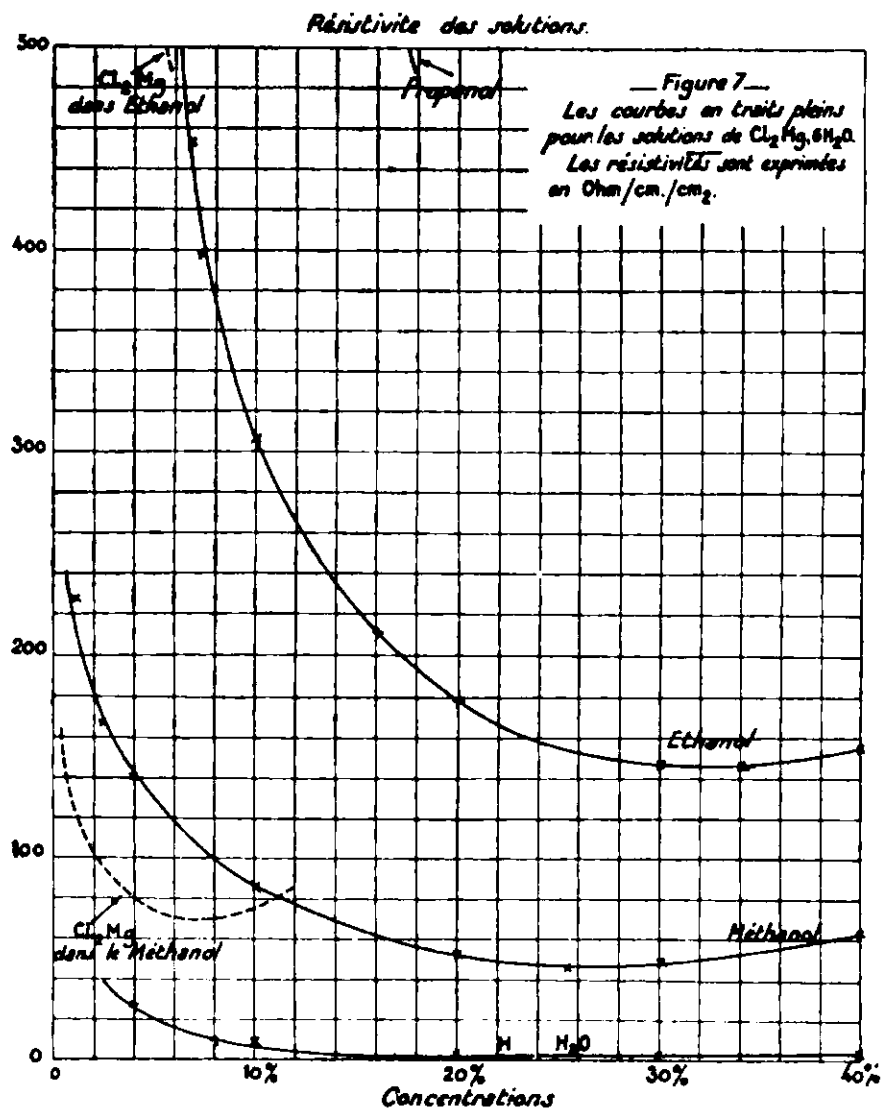
même alcool se superposent complètement, c'est-à-dire que le poids d'eau combiné n'intervient pas. Cependant, la viscosité d'un alcool est fortement abaissée par de petites quantités d'eau. Ce résultat pourrait s'interpréter en admettant que le complexe à 6 molécules d'eau existe en solution alcoolique, et non pas le complexe à 6 molécules d'alcool.

3° Conductibilités. — J'ai mesuré la résistance des solutions avec le pont de Kohlraush en employant des électrodes en platine platiné ; la constante K des flacons de conductibilité était obtenue au moyen d'une solution titrée de chlorure de potassium dans l'eau.

Comme ces recherches étaient faites en vue de l'électrolyse, j'ai calculé les résistivités de ces solutions en fonction de la concentration (Fig. 7). Pour les deux premiers alcools, la résistivité diminue quand la concentration augmente, passe pour un minimum, puis croît. Le phénomène est le même pour l'eau ; la courbe est représentée à part à une échelle différente (Fig. 6). Pour les alcools supérieurs la solubilité est trop faible pour qu'on puisse arriver au minimum, et la courbe ne donne que la branche descendante. Les



résistivités pour ces alcools, ainsi que celles du chlorure anhydre dans l'éthanol, sont trop grandes pour trouver place sur le graphique.



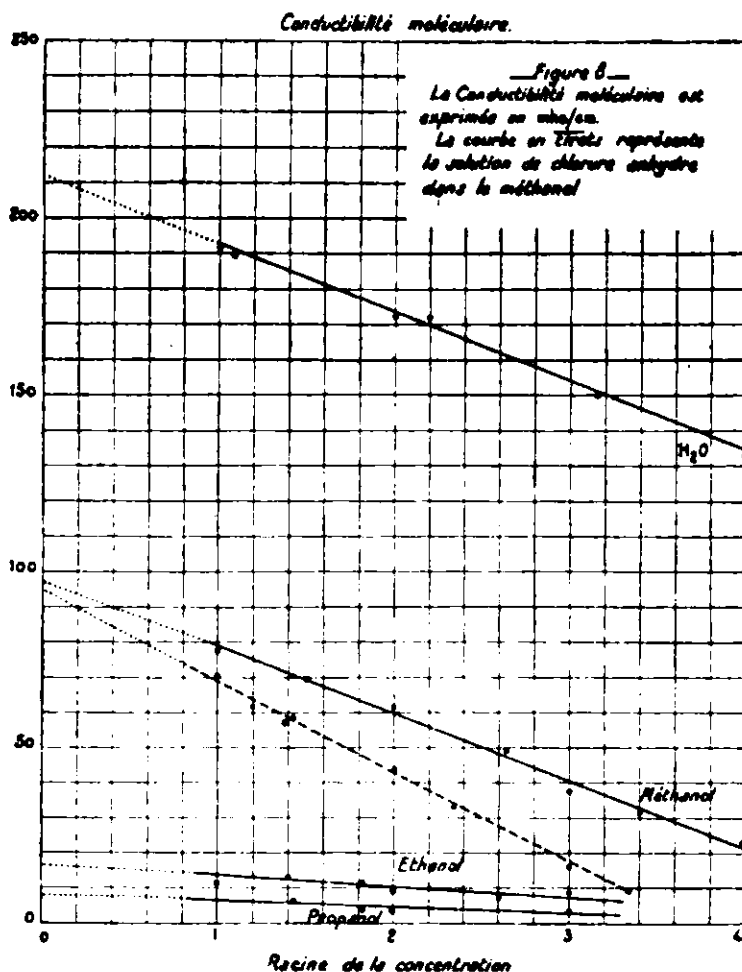
De ces mesures, on peut calculer la conductibilité moléculaire

$$\Lambda = \frac{K}{R} \frac{100 M}{\Delta c}$$

c étant la concentration en poids et Δ la densité. Comme il est d'usage de le faire, j'ai porté en abscisses la racine carrée de la concentration ; les courbes donnant alors Λ sont presque des droites, avec lesquelles on peut obtenir Λ_∞ par extrapolation (Fig. 8) ; on a tracé sur le graphique, pour comparaison, la courbe correspondant à l'eau.

On voit que la conductibilité moléculaire limite du chlorure hexahydraté dans le méthanol est assez grande ; il y a donc ionisation notable. Elle est plus faible dans l'éthanol et pratiquement nulle pour les alcools supérieurs. D'ailleurs, cette valeur de la

conductibilité dans ces alcools était trop faible pour être mesurée avec suffisamment de précision avec l'appareil dont je disposais.



Ces résultats m'ont servi à prévoir pour chaque appareil à électrolyse la différence de potentiel à employer pour avoir un poids de corps décomposé assez grand pour pouvoir faire une analyse dans les compartiments anodique et cathodique.

(Laboratoire de Chimie générale,
Faculté libre des Sciences de Paris).

N° 132. — L'hydrogénation catalytique sous pression réduite. I. Hydrogénation sous pression réduite de l'huile d'arachide et de la p-toluquinoléine; par René ESCOURROU.

(6.4.1938.)

L'auteur reprend l'hydrogénation catalytique sous pression réduite avec un appareil légèrement modifié par rapport à celui qu'il utilisa en 1922 pour d'autres cas.

En appliquant, cette fois, la méthode à l'huile d'arachide avec le nickel de Ramey monté sur ponce, il transforme intégralement l'acide linoléique qu'elle contient en acide oléique. Dans les conditions indi-

quées, l'hydrogénation s'arrête à ce stade et ne peut aller plus loin, et il y a là un moyen pratique de se débarrasser des impuretés ou des éléments les plus facilement oxydables contenus dans une huile et qui provoquent l'odeur et le rancissement.

Avec la *p*-toluquinoléine, il a pu former à volonté la 6-méthyl-1.2.3.4-tétrahydroquinoléine ou la 6-méthyl-décahydroquinoléine. Il a opéré en phase gazeuse, sur le Ni de Raney, le Pt et "Ag montés sur ponce; sur ce dernier métal le produit supporte une température de 400° C. sans la moindre décomposition.

Ayant repris nos recherches sur l'hydrogénation catalytique sous pression réduite, commencées en 1922 et qui firent l'objet de ma thèse (1) préparée sous la direction de mon Maître le professeur Grignard, nous venons d'appliquer cette méthode à d'autre cas, et pour commencer, au traitement de l'huile d'arachide et à la réduction de la *p*-toluquinoléine; nous poursuivons, en ce moment, sur des molécules un peu compliquées, ces réductions par le procédé sous pression réduite dont nous fûmes le précurseur en 1922.

C'est, en effet, en réduisant les méthylhepténols, et à la suite d'un phénomène de coupure cétonique (2) qui s'opposait fortement à la marche normale de la réaction, que je fus amené pour la première fois (3), en 1922, à opérer dans le vide et que j'appliquais ensuite ce procédé à d'autres cas (4).

Cette méthode fut étendue plus tard par V. Grignard et d'autres élèves à la réduction de chlorures d'acides, de phénols et d'aldéhydes aromatiques nucléaires (5), à la réduction de l'aldéhyde cinnamique, de dérivés chlorés et d'éthers-sels (6), et à l'hydrogénation de la benzylidène-acétone, de cétones chlorées et de carbures éthyléniques halogénés (7).

Appareil. — Ayant voulu modifier l'appareil que j'avais primitivement utilisé et mis au point, j'ai dû revenir à l'ancien dispositif, car c'est encore celui qui m'a donné les meilleurs résultats. Aussi, je crois devoir le reproduire ci-dessous tel qu'il figurait dans ma thèse et pour sa description et son fonctionnement, il suffira de se reporter à celle-ci.

Je l'ai simplement complété par un débitmètre en tête de l'appareil et un manomètre différentiel; à la place de la cloche tubulée, j'ai pris un vase Dewar ouvert dans le bas pour les cas où, en raison de la formation de produits très volatils, une réfrigération énergétique est nécessaire.

(1) R. ESCOURROU, l'Hydrogénation catalytique dans le vide, Thèse Doctorat ès Sciences physiques, 1927.

(2) V. GRIGNARD et R. ESCOURROU, *C. R.*, 1923, 176, 1860, et 177, 93.

(3) R. ESCOURROU, Recherches sur la méthylhepténone naturelle, alcools, diènes et cyclogéraniolènes dérivés. Thèse d'Université Lyon, 1922.

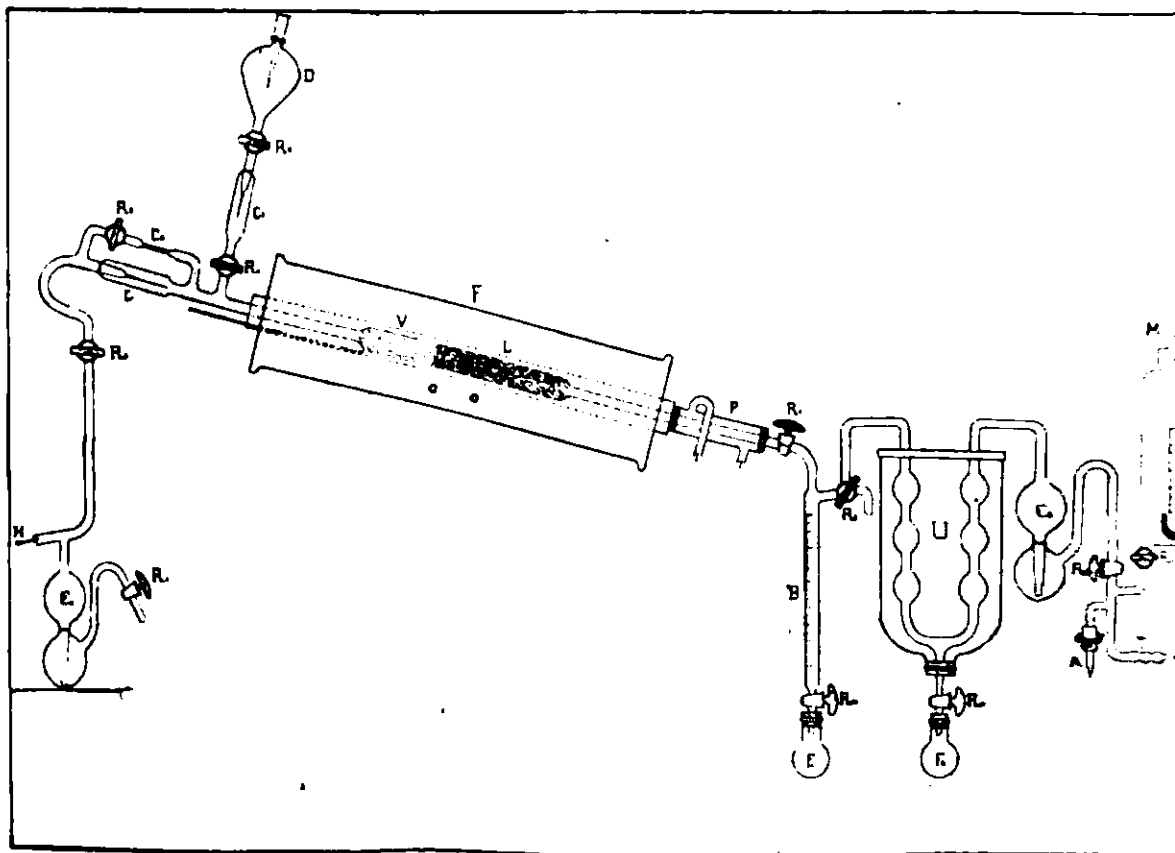
(4) R. ESCOURROU, « Parfums de France », Grasse, avril 1925, p. 86 et « Chimie et Industrie » octobre 1925, p. 519.

(5) G. MINOASSON, Thèse d'Ingénieur-Docteur, Lyon, 1927.

(6) P. VÉLON, Thèse d'Ingénieur-Docteur, Lyon, 1929.

(7) A. FAROIER, Thèse d'Ingénieur-Docteur, Lyon, 1932.

Néanmoins, cette fois, je l'ai réalisé entièrement en Pyrex avec robinets tenant bien le vide. En outre, la longueur des fours primitivement employés m'étant apparue insuffisante, j'en ai construit deux autres avec enroulement série/parallèle de façon à réduire au minimum l'intervention du rhéostat, et ayant plus de 1 mètre de long pour augmenter la durée de contact avec le catalyseur, les vapeurs de la substance étant très rapidement entraînées hors du laboratoire à catalyse lorsqu'on opère dans le vide.



Cet appareil d'hydrogénation sous pression réduite fut utilisé par G. Mingasson (*loc. cit.*) sans modification importante. Par contre, le changement apporté par P. Velon (*loc. cit.*) qui a remplacé le système à capillaire par un ballon où on chauffe la substance, ne peut, à mon avis, donner que des résultats très médiocres en raison de l'impossibilité où on se trouve de régler avec précision l'introduction de la matière dans le tube à catalyse et étant donné, en outre, que l'on doit maintenir à l'ébullition pendant un temps plus ou moins long la totalité du produit, ce qui n'est pas toujours très indiqué, même lorsque cette ébullition a lieu sous pression réduite.

De même, la suppression par Fargier du système de doubles robinets pour introduire la substance ne m'apparaît pas comme un perfectionnement, bien au contraire, car ou bien il est nécessaire de prendre un capillaire très fin qui ne convient plus alors lorsqu'on veut opérer comparativement, dans le même appareil, la réduction de la substance à la pression ordinaire, ou bien il faut se contenter d'un capillaire beaucoup plus fort et, alors, la moindre

variation dans l'ouverture du robinet provoque des introductions intempestives et trop abondantes de la matière sur le catalyseur, d'où il résulte de grandes irrégularités dans la marche de l'hydrogénation.

Température du catalyseur. — Pour connaître la différence de température existant entre le thermomètre extérieur au tube à catalyse et celle dans la masse du catalyseur, nous avons procédé à un étalonnage préalable en plaçant un autre thermomètre dont le réservoir était noyé dans la ponce.

En élevant progressivement la température du four (montée à 220°, en 33 minutes), nous avons constaté que vers 100° le thermomètre partiellement noyé dans la ponce indiquait un écart de 10° en dessous, tandis qu'il n'y avait plus que 1 ou 2 degrés d'écart vers 220°. Nous avons tracé une courbe pour apporter les corrections nécessaires; il convient, cependant, de remarquer que la transmission de la chaleur dans la ponce placée dans un vide partiel peut être différente et, en outre, malgré les précautions prises pour la construction des fours (régularité de l'enroulement et chauffage par l'intermédiaire d'un tube de métal et non de porcelaine ou de quartz), on constate que la température n'est pas absolument régulière tout le long du four et qu'elle a tendance à être maximum vers le centre. C'est en ce point que nous l'avons prise généralement. Etant donné ces réserves, nous devons signaler qu'il faut facilement admettre des écarts de 5 à 10° C pour les températures de catalyse que nous avons indiquées.

*A. Hydrogénation sous pression réduite de l'huile d'arachide.
Réduction sur nickel de Raney monté sur ponce.*

La fixation de l'hydrogène sur l'huile d'arachide réalisée industriellement en faisant arriver dans l'huile chauffée vers 180-200° C., à la pression atmosphérique, en présence d'un catalyseur, généralement à base de formiate de nickel (5 à 10 0/0), est extrêmement intense au début puisque même en limitant à un temps très court la durée de l'hydrogénation, l'huile prend déjà le goût des graisses hydrogénées. L'absorption est très forte dans ces conditions mais, comme nous le verrons plus loin, certains auteurs ont réussi à la rendre sélective.

Il nous a alors paru intéressant d'essayer d'opérer dans le vide. A la vérité, l'idée n'est pas dans ce cas absolument nouvelle et nous avons retrouvé 2 brevets (8), l'un anglais et l'autre américain où l'on préconisait la pression réduite pour l'hydrogénation de l'acide oléique sur la ponce nickelée à 200°. Mais le vide n'était alors utilisé que pour faciliter la volatilisation du corps à hydrogéner et comme les auteurs n'avaient en vue que l'obtention de produits saturés, la méthode fut rapidement abandonnée ayant constaté que la fixation de l'hydrogène était beaucoup moins active dans ces conditions; Brochet (9), lui-même, en 1914, critiquait cette

(8) Brevet anglais n° 9.112 (1908); brevet américain n° 949.954 (1910).

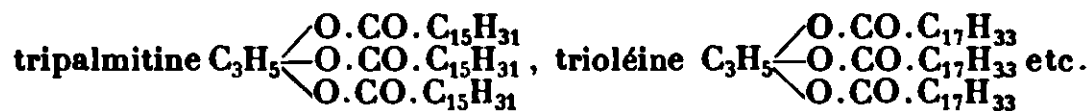
(9) BROCHET, *Ball. Soc. Chim.*, 1914, p. 556.

façon d'opérer qui, disait-il, était une erreur du point de vue de l'hydrogénation considérée en elle-même.

Il résulte donc que nous ne devons pas nous attendre à obtenir des produits normalement hydrogénés, mais il nous a paru, par contre, très utile d'entreprendre ce travail en vue de la modification des huiles en hydrogénant uniquement les impuretés qui les accompagnent, généralement des acides gras ayant des degrés d'insaturation élevés auxquels sont associés les odeurs, sans toucher profondément aux constituants essentiels de l'huile.

Les catalyseurs déjà employés dans le cas des huiles sont très nombreux. Nous citerons parmi les plus récents travaux ceux de R. Heublum (10) ainsi que ceux de Bag, Volokitvi et Egunov (11) qui utilisent le nickel obtenu à partir d'un alliage Ni/Al à 27 0/0 de Ni, après attaque à la soude de façon à laisser encore 8 0/0 d'Al. Bennet et Frazer (12) préparent leur catalyseur en amalgamant un dépôt électrolytique de Ni. et en enlevant alors le mercure par distillation dans le vide.

Si les recherches concernant les hydrogénations de corps gras en général sont très nombreuses, le cas de l'huile d'arachide semble avoir été moins étudié. Celle-ci en dehors de petites quantités d'acides sans grand intérêt est à base, comme l'on sait, d'environ 17 0/0 d'acide palmitique, 50 à 80 0/0 d'acide oléique et de proportions variables, 7 à 25 0/0, d'acide linoléique, naturellement sous forme de glycérides :



L. Ubbelohde et Svanoe (13) l'ont hydrogénée normalement en présence de nickel et Waterman et Norman (14) ont essayé de pousser l'hydrogénation au maximum. D'autres, par contre, ont tenté de modérer l'activité des catalyseurs, soit en les employant sous différentes formes, soit en introduisant des variantes dans leur mode d'obtention ; c'est ainsi que Beloni (15) préconise l'emploi du Ni. obtenu par réduction du borate basique sur kieselguhr, tandis que Barradas et Best Foods Inc. (16) ont breveté l'utilisation d'hydrogène dilué par des gaz inertes tels l'azote, l'anhydride carbonique, etc. P. Kaufmann et Hansen-Schmidt (17), ainsi que Reybaud et Giscard d'Estaing (18) ont réussi en opérant sur le Ni. à

(10) R. HEUBLUM, *Brit. Chem. Abst.*, 1936, p. 378.

(11) BAG, VOLOKITVI et EGUNOV, *Chem. Abst.*, 1934, 28, 2558.

(12) G. BENNET et W. FRAZER, brevet américain n° 987.660 (1935).

(13) L. UBBELOHDE et Th. SVANOE, *Z. angew. Chem.*, 1919, p. 257, 269 et 305.

(14) WATERMAN et NORMAN, *Chem. Umschaa*, 1931, p. 289.

(15) BELONI E., *Brit. Chem. Abstr.*, 1936, p. 1165.

(16) M. G. BARRADAS et BEST FOODS INC., Brevet américain n° 2.014.999 (1935).

(17) P. KAUFMANN et HANSEN-SCHMIDT, *Ber.*, 1927, 80, p. 50.

(18) REYBAUD et GISCARD D'ESTAING, Processus de l'Hydrogénation des huiles. Communication à la Société Chimique, Section de Marseille du 2 juin 1937, *Bull.*, 1937, p. 1988.

200° à transformer entièrement l'acide linoléique en acide oléique sans former de l'acide stéarique.

Mais, en dehors de l'acide oléique précédemment cité on n'avait pas encore jusqu'à présent tenté de réaliser l'hydrogénation des huiles et des graisses sous pression réduite.

Préparation du catalyseur. — Je l'ai obtenu en suivant la méthode indiquée par M. G. Dupont (19). Je suis parti de 250 g. d'un alliage de Al/Ni, à 33 0/0 de Ni. Après pulvérisation dans un mortier et tamisage au tamis acier étamé n° 90, la poudre fine a été traitée par des lessives de soude à 30 0/0, d'abord à froid. Il est bon de prendre un très grand récipient (bêcher de 5 litres environ pour 200 g. d'alliage), et de refroidir au début car l'attaque est très violente et s'emballe facilement avec formation de mousses abondantes qui débordent du vase. Lorsque la liqueur de soude ne réagit plus à froid, après 12 heures de contact, on remplace la lessive de soude usée par de la lessive fraîche et on opère à chaud sur bain de sable jusqu'à ce qu'il n'y ait plus dégagement sensible d'hydrogène, ce qui demande un jour ou deux.

Si on utilise au départ une lessive de soude plus diluée ou qu'on doive l'étendre avec de l'eau pour modérer la réaction, on obtient ensuite un précipité d'alumine retenant la majeure partie du nickel en suspension dont la séparation ultérieure est alors rendue beaucoup plus difficile.

Lorsque l'attaque est terminée, le nickel pulvérulent qui se rassemble au fond du récipient est lavé par décantation et on poursuit ces lavages jusqu'à neutralité complète au tournesol.

Pour le montage sur ponce nous n'avons pas cru utile de passer le catalyseur dans l'alcool d'autant plus que les vapeurs d'alcool auraient pu ensuite nous gêner pour l'étirage et la soudure du tube de catalyse au chalumeau.

Nous avons donc mélangé le nickel *humide* à 85 g. environ de ponce granulée, calibrée entre les tamis n°s 16 et 20 et correspondant à la charge d'un tube à catalyse de 22 mm. de diamètre et 80 cm. de long. J'ai donc opéré avec une masse notable de catalyseur, approximativement 65 à 70 g. de nickel.

La ponce avait été au préalable purifiée par immersion dans l'acide sulfurique concentré pendant deux à trois jours jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz sulfureux ; on sépare l'acide fortement coloré en noir par suite de la destruction des matières organiques et on lave abondamment les grains de ponce à l'eau jusqu'à élimination complète des chlorures et des sulfates ; on calcine finalement au rouge, dans un four à moufle, pour détruire les dernières traces de matières organiques.

Le mélange de nickel et de ponce toujours humide est introduit dans le tube à catalyse et maintenu aux deux extrémités rétrécies, par deux tampons de coton de verre. Le tube est ensuite ajusté et soudé en place au chalumeau à main.

Précautions. — Il est indispensable de ne pas sécher préalablement le mélange de nickel de Raney et de ponce et de ne faire cette

dessiccation qu'an moment de l'emploi, dans l'appareil même et dans une atmosphère d'hydrogène. On connaît, en effet, les propriétés pyrophoriques de ce nickel et on peut voir les particules de métal s'enflammer au contact de l'air dès qu'elles sont sèches, ce qui lui enlève son activité.

Il faut noter que, malgré les traitements répétés à la soude, ce catalyseur contient encore une forte proportion d'alumine et comme le fait remarquer M. G. Dupont (*loc. cit.*), celle-ci intervient sans doute fortement pour accroître son efficacité.

Essais d'hydrogénation sous pression réduite. — Je suis parti d'huile d'arachide préalablement neutralisée et utilisée industriellement par une usine d'hydrogénation (20).

Ses constantes étaient :

$$n_D^{17.5} = 1,4705; \quad n_D^{41} = 1,4629; \quad n_D^{51} = 1,4587; \quad D_{15} = 0,916.$$

$$\text{indice d'iode} = 88; \quad \text{indice de saponification} = 190,2.$$

1° *Passage sous pression réduite 55 mm. t. = 350°.*

Dans ces conditions, étant donnée la température élevée, l'huile a subi une altération et j'ai constaté, à la sortie du tube, l'apparition de fumées blanches. Le produit condensé se prend en masse par refroidissement; il est coloré en jaune brun et il a une odeur caractéristique rappelant l'oléine; $n_D^{54} = 1,4549$.

On a un mélange d'huile d'arachide hydrogénée souillée par des produits de décomposition des glycérides. Nous avons pu caractériser de l'acide stéarique ainsi que de l'acide oléique. Pour séparer celui-ci nous avons traité la masse par l'alcool qui a la propriété de dissoudre l'acide oléique en permettant une séparation des acides palmitique et stéarique insolubles. En ajoutant ensuite de l'eau à la solution alcoolique, nous avons insolubilisé l'acide oléique; il a une forte odeur de rance et comme il a la propriété de brunir à la lumière et à l'air, c'est lui qui, vraisemblablement, communique la coloration jaune brun à la masse.

Il est à noter que sous le même vide, en opérant à 300°, nous avons encore observé la persistance des fumées blanches, indice d'une décomposition.

2° *Passage sous pression réduite 50 mm. t. = 220°.*

Vers 220° sous 50 mm, il n'y a plus qu'une faible altération, mais tous les produits condensés dans ces conditions présentent une *fluorescence* très notable due probablement à des hydrocarbures résultant d'une scission des éthers glycériques des acides gras de l'huile, et hydrogénation à fond des débris; Ueno (21) a

(20) Je suis heureux de remercier ici les Etablissements Rocca, Tassy et de Roux qui ont bien voulu mettre gracieusement des huiles variées à ma disposition.

(21) S. UENO, *J. Chem. Soc. Japan*, 1930, 33, 264 et *Chem. Abstr.*, 1930, 24, 4947.

signalé qu'il pouvait se former des hydrocarbures saturés de C_{13} à C_{20} pendant l'hydrogénation des huiles.

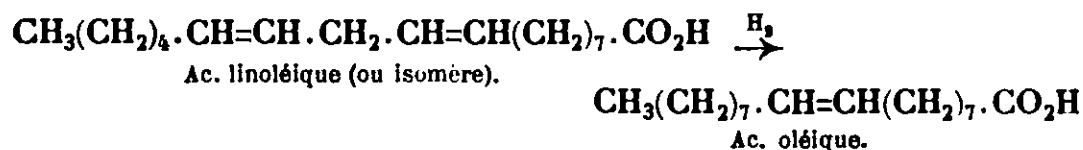
3° *Passage sous pression réduite 35 mm. t. = 180-190°.*

L'hydrogénation en apparence ne se fait plus et on serait tenté d'admettre que l'huile refuse ainsi de s'hydrogéner sous pression réduite; M. G. Dupont (*loc. cit.*) avait déjà signalé cette résistance dans des cas analogues et mentionné que le nickel Raney n'a pu hydrogéner à froid avec une vitesse notable, ni l'oléate de méthyle, ni l'acide élaïdique.

Mais si l'huile ne semble pas profondément touchée dans ces conditions, il n'en est pas moins vrai qu'elle a subi un changement : elle sort de l'appareil à peu près incolore et sa saveur fruitée a été nettement modifiée; on pouvait alors se demander s'il n'y aurait pas eu hydrogénation sélective portant sur les petites quantités de constituants qui communiquent à l'huile sa saveur caractéristique et sa couleur (22).

Si ce changement n'est pas révélé au réfractomètre, il apparaît, par contre, sur l'indice d'iode lequel est descendu à 72 et qui se stabilise ensuite sensiblement fixé à ce chiffre malgré plusieurs passages sur le catalyseur.

Mais, l'indice rhodanométrique, ou de sulfocyanogène, n'a pas sensiblement varié et est resté aux environs de 71 sur l'huile avant et après hydrogénation (trouvé : indice rhodanométrique exprimé en I., avant hydrogénation : 71; après : 70,3). On sait que ce dernier est pour l'acide oléique pur égal à l'indice d'iode, tandis qu'il est exactement la moitié de celui-ci pour l'acide linoléique, c'est-à-dire qu'une seule des doubles liaisons de cet acide réagit sur le radical sulfocyanogène. Il nous est donc possible de suivre ainsi la transformation de l'acide linoléique en acide oléique :



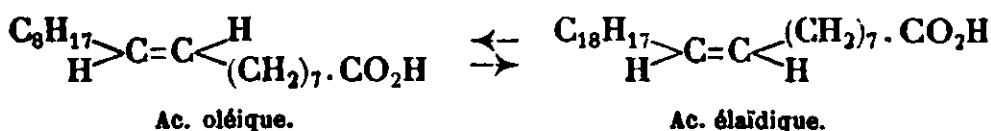
par l'abaissement de l'indice d'iode sans variation de l'indice rhodanométrique, tandis que la réduction d'un peu d'acide oléique en acide stéarique se traduirait par un abaissement concomitant de ces deux indices. D'après nos chiffres, l'huile contiendrait :

	Ac. oléique (glycéride)	Acide linoléique (glycéride)
Avant hydrogénation....	62,3	19,5
Après hydrogénation....	79,6	1,1

D'après cela, il y aurait donc eu fixation d'hydrogène très sélective sur la deuxième double liaison de l'acide linoléique et transformation des glycérides de l'acide linoléique en glycérides de

(22) La coloration réapparaît ensuite avec le temps.

l'acide oléique. Mais il n'est pas impossible qu'il y ait eu, en outre, une isomérisation connue en présence de nickel, de l'acide oléique en acide élaldique :



et en d'autres stéréoisomères, auquel cas il en résulterait simplement un changement d'équilibre dans les proportions des constituants de l'huile déterminant d'ailleurs une modification du goût et toutes ces réactions se produisant simultanément peuvent encore accroître la complexité du phénomène.

Comme on sait en outre, d'après Mazume (23), que l'hydrogénation des acides linoléique et oléique semble pouvoir se faire suivant les stades :



l'hypothèse de l'arrêt sur les glycérides de la forme isoléique dans l'hydrogénation sous pression réduite ne serait pas exclue.

Mais, de toutes façons, sous pression réduite l'hydrogénation de l'huile d'arachide est très sélective et nous avons pu fixer ainsi de l'hydrogène uniquement sur l'une des deux doubles liaisons du glycéride de l'acide linoléique; l'hydrogénation s'étant nettement arrêtée à ce stade, il n'a pas été possible d'aller plus loin malgré plusieurs passages successifs sur le catalyseur. On peut également, sous un vide plus poussé, ne toucher qu'aux impuretés très insaturées de l'huile en respectant même l'acide linoléique à l'état de glycéride.

L'emploi de la pression réduite permet donc une sélectivité pouvant être utilisée pour se débarrasser facilement de certains constituants d'une huile sans toucher à d'autres tout en diminuant au maximum l'altération des produits, la substance n'étant soumise que pendant un temps relativement court à l'action de la température et dans le vide, ce qui est appréciable lorsque l'on connaît l'influence plus ou moins néfaste de la chaleur sur les graisses à la pression atmosphérique.

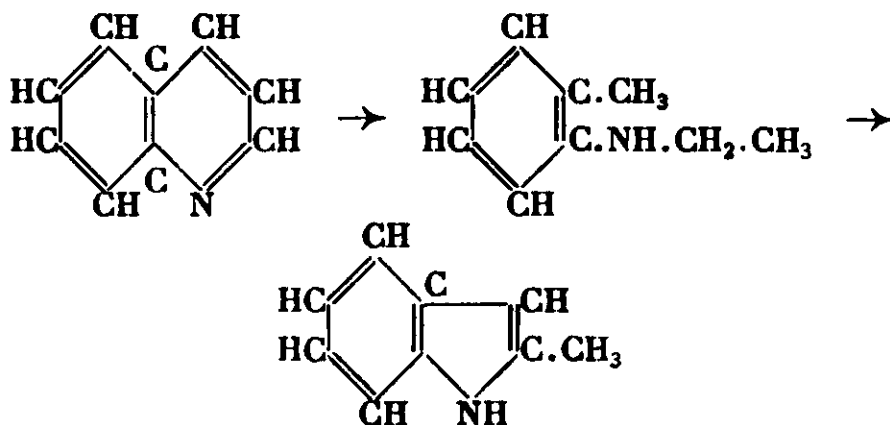
Nous avons donc là un moyen pratique (bien que l'hydrogénation dans le vide demande un certain nombre de précautions) d'enlever dans les huiles les éléments généralement les moins digestibles et qui étant les plus facilement oxydables provoquent leur rancissement, et cela sans toucher aux qualités essentielles de l'huile. Nous poursuivons ces recherches que nous étendons actuellement à d'autres corps gras.

(23) MAZUME, *J. Chem. Soc. Ind. Japan*, 1928, 31, 112 B.

B. Hydrogénation de la 6-méthyl quinoléine.

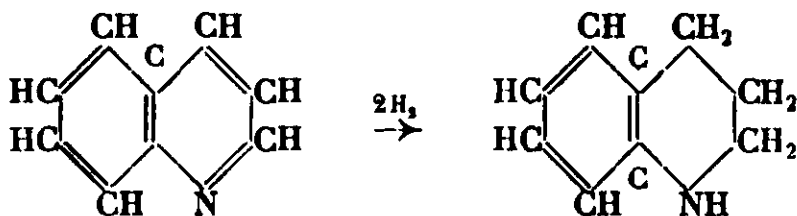
La réduction des bases quinoléiques avait déjà été réalisée par différents procédés ; c'est ainsi que l'hydrogénation de la quinoléine par le zinc ou l'étain a permis à Wyselmegradzky (24), puis à Bamberger et Wulz (25) de préparer la tétrahydroquinoléine, que Bamberger et Lengfeld (26) ont obtenu la décahydroquinoléine en employant l'action plus énergique de l'acide iodhydrique concentré et du phosphore rouge.

Différents auteurs ont essayé ensuite l'hydrogénation catalytique sur le nickel ; les premiers Padoa et Carughi (27) en opérant à 270° ont constaté, dans ces conditions, un phénomène de rupture du noyau pyridique fournissant de l'éthylorthotoluidine, laquelle se referme ensuite en donnant du méthyl-indol :



Disons tout de suite que nous n'avons jamais constaté de phénomène analogue avec l'homologue supérieur, la 6-méthyl-quinoléine, et, sur un catalyseur à l'argent monté sur ponce, même en opérant à 400° C., sous pression réduite ou à la pression atmosphérique, nous n'avons pas réussi à ouvrir le noyau pyridique qui paraît extrêmement résistant dans ces conditions.

G. Darzens (28), à la température de 160-180°, a par fixation d'hydrogène sur le côté pyridique de la molécule préparé de la tétrahydroquinoléine :



sans pouvoir constater la présence de dérivés octo- ou décahydrogénés.

(24) WYBELMEGRADZKY, *Ber.*, 1879, 12, 1481 et 1880, 13, 2400.

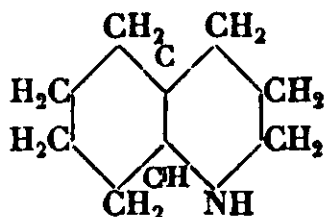
(25) BAMBERGER et WULZ, *Ber.*, 1891, 24, 2066 et 2074.

(26) BAMBERGER et LENGFELD, *Ber.*, 1890, 23, 1144.

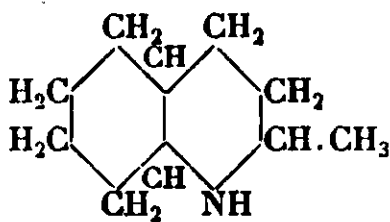
(27) PADOA et CARUGHI, *Lincei*, 1906, 15, 113.

(28) G. DARZENS, *Bull. Soc. Chim.*, 1908, 3, 404 et *C. R.*, 1909, 149, 1001.

W. Ipatiew (29) a montré qu'en opérant sous pression on pouvait arriver à la décahydroquinoléine :



Puis Skita et Meyer (30) sont parvenus au même résultat en présence de palladium colloïdal. Sabatier et Murat (31) ont réussi à atteindre à la pression atmosphérique le dérivé décahydrogéné, mais seulement à température assez basse de 130-140°; si bien que la quinoléine bouillant à 204-207°, ils ont en réalité, opéré non pas en phase gazeuse, mais en milieu liquide. Ils réussirent également ainsi à préparer la décahydroquinaidine :



mais ils n'ont pas abordé le cas des toluquinoléines, et dans leur conclusion, ils mentionnent simplement qu'il y aurait lieu d'essayer l'hydrogénation sur ces isomères. Cette publication datant de 1914, ils n'eurent pas l'occasion, vraisemblablement en raison des événements, de réaliser la réduction de ces produits.

Ce n'est ensuite qu'en 1922, que Braun, Petzold et Seemann (32), reprenant l'hydrogénation des bases quinoléiques en présence de Ni, mais cette fois sous pression de plusieurs atmosphères, réalisèrent la fixation d'hydrogène sur la 6-méthylquinoléine, vers 100°, et obtinrent ainsi le dérivé tétrahydrogéné : $C_{10}H_{13}N$.

Il nous a semblé alors intéressant d'appliquer à cet homologue supérieur de la quinoléine, notre méthode d'hydrogénation catalytique sous pression réduite, et non pas seulement sur le nickel mais aussi sur des catalyseurs à l'argent ou au platine.

Comme on va le voir, ces catalyseurs se sont comportés de façons très différentes et le nickel de Raney monté sur ponce a manifesté une activité bien supérieure à celle du platine ou de l'argent, puisqu'il nous a permis d'obtenir à volonté le dérivé tétra- ou décahydrogéné, et cela même en opérant à des températures élevées de 260° auxquelles les bases quinoléiques, dans les conditions ordinaires, étaient réputées ne pas pouvoir donner de produits d'hydrogénation mais seulement de pyrogénéation. Darzens,

(29) IPATIEW, *Ber.*, 1908, 41, 991 et *Bull. Soc. Chim.*, 1909, 6, 1105.

(30) SKITA et MEYER, *Ber.*, 1913, 45, 3589.

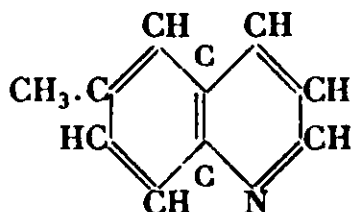
(31) SABATIER et MURAT, *C. R.*, 191, 1585, 309.

(32) BRAUN, PETZOLD et SEEMANN, *Ber.*, 1922, 55, 3779.

Sabatier et Murat (*loc. cit.*) ont dû, en effet, nécessairement opérer en phase liquide (130 à 180°), tandis que nous avons montré que cette hydrogénation était possible en phase gazeuse.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

La *p*-toluquinoléine utilisée :



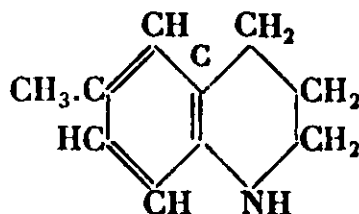
a été obtenue par la réaction de Skraup, en chauffant de la *p*-toluidine avec la glycérine et l'acide sulfurique concentré, en présence de *p*-nitrotoluène (33).

Ses constantes étaient :

$$n_D^{25} = 1,6061; \quad d_4^{20} = 1,066; \quad \text{Eb.} : 257-258^\circ.$$

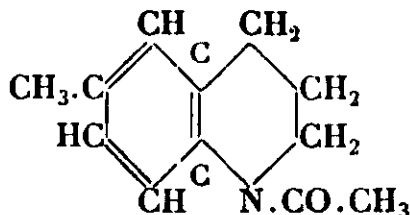
Remarque sur la séparation des produits d'hydrogénation.

La 6-méthyl-1.2.3.4-tétrahydroquinoléine :



bout à 264°, tandis que le produit non hydrogéné passe à 257-258°. On peut déjà opérer une première purification grossière en rectifiant à la colonne, mais pour isoler et caractériser le dérivé tétrahydrogéné nous avons dû, en certains cas, employer la technique indiquée par Darzens pour l'homologue inférieur : la quinoléine. A cet effet, nous avons traité le mélange par l'anhydride acétique et chauffage au bain de sable pendant 3 à 4 heures, de façon à acétyler le dérivé tétrahydrogéné sans toucher à la base non hydrogénée ; on lave alors avec de l'acide chlorhydrique très étendu qui élimine cette dernière par dissolution, tandis que le dérivé acétylé se sépare à la partie inférieure sous forme d'une huile jaunâtre.

En distillant cette huile j'ai séparé l'acétyltétrahydro-*p*-toluquinoléine :

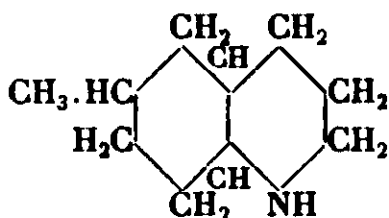


(33) Ce produit nous a été gracieusement offert par la Société L. GIRAUDAN et Cie de Genève que nous sommes heureux de remercier ici.

qui distille à 306-307° sans décomposition. Par traitement avec ClH bouillant on régénère la base. Celle-ci après distillation se prend en masse en donnant 37-38° comme point de fusion.

Dans certains cas, nous avons eu formation de chlorhydrate $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HCl}$ que nous avons pu caractériser en le dissolvant dans l'alcool et en ajoutant ensuite de l'éther jusqu'à commencement de trouble. Nous avons ainsi isolé de fines aiguilles blanches, soyeuses, fondant vers 180° avec décomposition s'accompagnant d'une odeur analogue à celle de la corne brûlée (Braun qui l'avait déjà préparé donne $F. = 189^\circ$).

Quant au dérivé décahydrogéné :



il est bien plus facile à séparer en raison de son point d'ébullition très différent. Il bout, en effet, vers 221-224°, tandis que la base non hydrogénée et la tétra- bouent respectivement à 257° et 264°, et il peut fixer CO_2 pour donner un carbonate solide.

1° Hydrogénation sur le Ni. de Raney monté sur ponce.

Nous avons utilisé le catalyseur qui avait précédemment servi pour l'hydrogénation de l'huile d'arachide. Pour le débarrasser des matières grasses dont il était imprégné, nous l'avons d'abord lavé à froid, à plusieurs reprises avec de l'éther, puis chauffé 6 heures à 200° sous un lent courant d'hydrogène.

a) *Hydrogénation à la pression ordinaire et à 260°.* — On constate une décomposition avec dégagement de NH_3 (fumées et réaction nettement alcaline au tournesol du liquide condensé).

L'indice de réfraction du produit recueilli est : $n_D^{17} = 1,5830$; il donne à la rectification :

- (1) vers 100° quelques gouttes d'eau avec forte odeur d'ammoniaque ;
- (2) entre 100 et 112° petite portion de liquide dont l'odeur d'hydrocarbure et les caractéristiques rappellent le toluène, probablement mélangé de méthylcyclohexane ;
- (3) vers 218-225° 1/3 du produit à odeur d'amine ;
- (4) à 264-265°, environ 2/3.

Après purification et examen des produits obtenus on voit que l'hydrogénation sur le nickel de Raney à la pression ordinaire s'accompagne d'un léger phénomène de coupure et qu'il y a formation de dérivé tétra- et décahydrogéné avec prédominance du tétra-. Il ne reste plus trace de *p*-toluquinoléine.

b) *Hydrogénation sous pression réduite 40 mm.* $T. = 250^\circ$. — Nous avons fait passer très lentement sur le catalyseur à la vitesse de 4 à 5 g. de substance à l'heure.

Le liquide obtenu est incolore ; son indice est : $n_D^{18} = 1,6130$. A la rectification, il donne :

- (1) rien vers 100°; pas d'eau, (différence d'avec l'hydrogénation à la p. ordinaire).
- (2) vers 218-230°, 1/10; $n_D^{19} = 1,5790$, odeur d'amine (odeur quinquoléique a disparu).
- (3) vers 250-264°, 9/10; $n_D^{19} = 1,5790$; cette portion rectifiée à nouveau passe en majeure partie à 263-264°; elle se prend en masse au refroidissement et présente toute les caractéristiques du dérivé tétrahydrogéné.

Donc, sous pression réduite, il n'y a pas trace de réaction de coupure et l'hydrogénation plus sélective est surtout orientée vers la formation du dérivé tétrahydrogéné. En opérant sous un vide plus poussé (15 mm.), il ne se forme plus de dérivé décahydrogéné, mais seulement du tétra-

2° Hydrogénation sur Ag. monté sur ponce.

Préparation du catalyseur à l'argent. — On est parti d'un lingot d'argent de 60 g. environ, contenant comme impuretés un peu de Pb., Cu et Zn. Après attaque par l'acide nitrique on a formé le chlorure d'argent, lequel après pulvérisation et addition de 75 parties CO_3Ca et 5 parties de charbon de bois et fusion au four électrique, nous a donné l'Ag. pur. Celui-ci a été dissous dans l'acide nitrique dilué au 1/3; le nitrate d'argent pur cristallise par refroidissement et on lave avec l'eau glacée.

35 g. de ce sel ont été dissous dans 100 cm³ d'eau distillée. Par addition d'ammoniaque on a formé un précipité d'oxyde d'Ag, et on a continué l'addition jusqu'à redissolution du précipité. Cette solution a été mélangée à 37 g. de pierre ponce très finement granulée et calibrée entre les tamis n° 20-30. On a enlevé l'excès de liquide par chauffage au bain-marie et on a introduit la ponce encore légèrement humide dans le tube à catalyse.

Réduction de l'oxyde d'argent. — Le catalyseur est d'abord chauffé dans le vide pour éliminer toute trace d'eau, puis pendant 12 heures à la pression atmosphérique en présence d'un lent courant d'hydrogène, vers 250°. Il est, néanmoins, nécessaire de créer une légère dépression de quelques mm. de mercure pour permettre le passage de l'hydrogène sur la ponce très finement granulée.

Il n'y a pas intérêt à opérer la réduction à plus haute température, car vers 300° on constate l'apparition de vapeurs nitreuses dues à la décomposition du nitrate d'ammoniaque.

a) *Hydrogénation sous pression réduite 44 mm. $T = 180-190^\circ$.* — A cette température on est encore en phase gazeuse, $E_{b_{65}} : 174-175^\circ$. Après un premier passage le produit est rectifié à la colonne :

- (1) vers 257°, (1/10), avec $n_D^{19} = 1,5990$.
- (2) vers 259-265°, 8/10, liquide incolore, mélange d'hydrogéné et de non hydrogéné qui doit être à nouveau rectifié pour en séparer grossièrement les constituants.

L'hydrogénation sous pression réduite et sur l'Ag a donc donné un peu de tétrahydro *p*-toluquinoléine, mais pas trace de déca-

b) *Hydrogénation à la pression ordinaire et à 160°.* — Après un premier passage, on a : $n_D^{20} = 1,5977$.

Je renvoie le produit une deuxième fois sur le catalyseur pour m'assurer que la réduction ne va pas plus loin dans ces conditions. Après un deuxième passage : $n_D^{20} = 1,5984$.

En distillant ce produit à la colonne, on constate que tout passe vers 258-259° et le produit recueilli est légèrement teinté en jaune. L'indice de réfraction n'a pas varié de façon notable (il y a simplement trace d'humidité au début de la rectification).

Il semble donc qu'à la pression ordinaire à 160°, l'activité catalytique de l'argent soit insuffisante pour provoquer une hydrogénation même en tétrahydrométhylquinoléine.

c) *Hydrogénation sur l'Ag à haute température.* — Une nouvelle portion de 6-*p*-méthylquinoléine purifiée par entraînement à la vapeur d'eau, puis extraction par l'éther, a été soumise à l'hydrogénation. Au lieu d'employer le produit pur comme précédemment, nous avons alimenté, dans ce cas, l'appareil à catalyse avec la solution étherée.

α) Sous pression réduite 160 mm. T = 400°.

Dans ces conditions, l'éther est éliminé dans la trompe à vide et on recueille un liquide sensiblement incolore malgré la température élevée. A la distillation on sépare :

- (1) vers 36°, un peu d'éther.
- (2) vers 100°, une trace d'humidité qui pouvait d'ailleurs pré-exister étant donné que la solution étherée n'a pas été préalablement séchée.
- (3) vers 256-258°, la presque totalité. C'est de la *p*-toluquinoléine pure qui n'a pas été hydrogénée, peut-être en raison de la fatigue du catalyseur ou parce que la dilution dans l'éther en facilitant la vaporisation accroît considérablement la vitesse de passage.

Il n'y a donc pas, dans ces conditions, malgré la température élevée (400°), phénomène de coupure et l'ouverture du noyau pyridique, si elle a lieu, signalée par d'autres auteurs mais que nous n'avons pu constater, ne serait nullement imputable à l'action de la chaleur ou même au support de ponce, mais seulement à l'activité du catalyseur.

β) Sous pression ordinaire. T = 400°.

Pas de fumées qui pourraient être l'indice d'une décomposition. Le liquide condensé est sensiblement incolore ; $n_D^{21} = 1,5980$, et, à l'examen, il se révèle comme étant de la *p*-toluquinoléine pure, Eb. : 257-258°.

Il n'y a pas eu davantage hydrogénation soit en raison de la température élevée, soit que le catalyseur ait perdu son efficacité, mais, même à la pression ordinaire à 400°, il n'y a pas eu trace de dislocation de la molécule de *p*-toluquinoléine, ce qui confirme sa grande stabilité vis-à-vis de la chaleur, contrairement à ce qui a été prétendu par quelques auteurs.

Il se pourrait, néanmoins, et ceci serait en accord avec les observations de Darzens, qui n'a pas obtenu de produits d'hydrogénation au-dessus de 180°, qu'un phénomène de déshydrogénation plus intense que la fixation d'hydrogène vienne se superposer aux

températures élevées, mais nous n'avons pu constater, en aucun cas, les phénomènes complexes décrits par Padoa et Carughi.

3° Hydrogénation sur Pt monté sur ponce :

Préparation du catalyseur au platine. — J'ai utilisé la méthode classique de Lœw (34) : attaque du métal par l'eau régale pour obtenir le chlorure platinique en observant les précautions habituelles (à noter que le Pt utilisé n'était pas rigoureusement pur et contenait des proportions notables de métaux du même groupe iridium et rhodium, mais pas de palladium).

20 g. de ce chlorure ont été dissous dans 30 cm³ d'eau distillée de façon à imprégner 35 g. de ponce purifiée, très fine et calibrée entre les tamis n^{os} 12 et 20. Après addition de 32 cm² de formol 40 0/0, on a versé en agitant et en refroidissant 20 g. de soude caustique pure dissoute dans son poids d'eau. On a lavé sur petit buchner et arrêté lorsque le liquide recueilli s'est coloré en noir (on sait que dès qu'il n'est plus en milieu alcalin un peu de platine à l'état très divisé passe à travers le filtre).

Cette ponce platinée et humide a été ensuite introduite dans un tube de catalyse en pyrex et maintenue très tassée entre les deux extrémités étirées par des tampons de laine de verre.

Nous devons mentionner que le platine ainsi préparé s'est montré moins actif que son oxyde obtenu par la méthode de Voorhees et Adams (35) et précédemment utilisé pour d'autres hydrogénations sous pression réduite (36).

a) *Hydrogénation sous pression réduite 160 mm. T = 200°.* — L'hydrogénation a été conduite à la vitesse de 10 g. à l'heure. Après un premier passage l'indice de réfraction est : $n_D^{20} = 1,5975$. Le liquide recueilli est incolore. Après rectification et examen on voit que, dans ces conditions, même sur le platine l'hydrogénation se fait mal et il n'y a guère que 20 0/0 de produit hydrogéné après un seul passage sur le catalyseur.

b) *Hydrogénation à la pression ordinaire et à 200°* — Le liquide condensé est jaune verdâtre et il n'a plus qu'une très faible odeur quinoléique. Rectifié à la colonne rien ne passe avant 256°, ce qui indique l'absence totale de dérivé décahydrogéné.

On sépare vers 256-258° 30 0/0 environ de base non hydrogénée, et vers 263-264° 60 0/0 environ du dérivé tétrahydrogéné. Mais cette portion bien que rectifiée à nouveau ne se prend pas en masse par refroidissement probablement en raison d'un peu de base non hydrogénée qui l'accompagne et j'ai dû recourir à la méthode d'acétylation précédemment indiquée pour séparer la 6-méthyl-1.2.3.4-tétrahydroquinoléine que j'ai caractérisée par son point de fusion.

Il résulte de nos essais que :

A. *Le nickel de Raney monté sur ponce est susceptible de donner :*

(34) Lœw, Ber., 1890, 23, 289.

(35) Voorhees et Adams, J. Amer. Chem. Soc., 1922, p. 1397.

(36) R. Escourrou, Bull. Soc. Chim., 1928, p. 1101.

1° *A la pression ordinaire* $T = 260^{\circ}$: mélange de tétra- et décahydroquinoléine, avec en même temps un phénomène de coupure s'accompagnant d'un dégagement de gaz ammoniac.

2° *Sous pression réduite* 40 mm., $T = 250^{\circ}$: il n'y a pas trace de phénomène de coupure. La presque totalité est transformée en tétrahydrométhylquinoléine (9/10), avec seulement 1/10 de déca-.

En opérant sous une pression un peu plus réduite, 15 à 200 mm., on obtient exclusivement du dérivé tétra-.

L'influence du vide est donc dans ce cas manifeste.

B. *L'argent monté sur ponce a une activité très nettement moindre que le Ni de Raney*, ce qui était à prévoir et il ne nous a jamais été possible, dans ces conditions, de former le dérivé décahydrogéné.

La fixation d'hydrogène en présence d'argent est presque nulle que l'on opère dans le vide ou à la pression ordinaire. Il est à noter que, même à très haute température (400°) sur l'argent, si nous n'avons pas eu ainsi fixation d'hydrogène, nous n'avons pu réussir à ouvrir le noyau pyridique et nous n'avons pas constaté trace de dérivés indoliques.

C. *Le platine monté sur ponce a donné seulement le dérivé tétrahydrogéné, mais non le déca-*, même en opérant à la pression ordinaire et à la température de 200° .

Il en résulte donc que le nickel de Raney, qui est généralement utilisé en milieu liquide, mais que nous avons adapté ici par montage sur ponce à l'hydrogénation en phase gazeuse, à la pression ordinaire ou sous pression réduite, s'est montré beaucoup plus actif à conditions identiques.

(Ecole de Chimie de Marseille.)

N° 133. — L'empêchement stérique. II. Indice de non-saturation dans la série cinnamique (suite); par P. DUQUENOIS.

(21.4.1938.)

Les composés trans-cinnamiques se classent en deux groupes :

1° Cinnamène, alcool cinnamique : indice de brome théorique (c'est-à-dire bromuration complète après deux heures à l'obscurité).

2° Aldéhyde cinnamique, acide cinnamique, esters cinnamiques : bromuration incomplète à l'obscurité, mais toujours théorique après deux heures à la lumière solaire (doubles liaisons conjuguées dans la chaîne). Des trois esters étudiés, l'ester benzylique est celui qui offre la plus grande passivité vis-à-vis du brome. On a préparé le dibromohydrocinnamate de benzyle qui n'avait pas été signalé. Cristaux F. 95° .

La coumarine, dont l'étude complète la série, se laisse difficilement bromer à la lumière et présente un empêchement stérique notablement supérieur à l'acide cinnammique. Le cycle lactonique présente des liaisons éthéniques conjuguées qui lui donnent un degré de saturation voisin du noyau benzénique.

Continuant nos recherches (3), nous avons déterminé par la méthode de Volmar et Samdahl (12), l'indice de brome de quelques dérivés de l'acide *trans*-cinnamique. Nous nous sommes adressé aux esters que l'acide *trans*- forme avec :

Un alcool aliphatique saturé, l'alcool éthylique ;

Un alcool aromatique saturé, l'alcool benzylique ;

Un alcool aromatique éthylénique, l'alcool cinnamique.

Enfin, nous avons examiné le cas de la coumarine, δ -olide de l'acide *cis*-oxycinnamique, ou coumarinique.

Cinnamate d'éthyle $C_6H_5-CH=CH-COO-C_2H_5$.

P. M. = 176

Indice de Br théorique 90,9

En ajoutant du brome peu à peu à une dissolution de cinnamate d'éthyle dans l'éther, Anschütz et Kinnicutt (1) ont obtenu l' α . β -dibromocinnamate d'éthyle inactif, se présentant en cristaux monocliniques F. 74-75°. En bromant une solution sulfocarbonique de l'ester cinnamique, Sudborough et Thompson (11) ont retrouvé, à côté de ce dérivé à point de fusion haut, un α . β -dibromoallocinnamate d'éthyle inactif, à point de fusion compris entre 28° et 30°, qui selon Michaël (8) prendrait surtout naissance dans la bromuration à l'obscurité. Enfin, des dérivés dibromés actifs ont été isolés, mais sont peu étudiés.

Le cinnamate d'éthyle commercial dont nous disposions présentait un indice de saponification théorique et les constantes suivantes : F. 12°, Eb. : 271°. La bromuration, effectuée à - 10°, dans l'éther anhydre et à l'obscurité durant 2 heures a donné des résultats inconstants, mais toujours déficients :

Cinnamate d'éthyle	0,2595	Brome fixé	0,1308	Brome théorique	0,2358
—	0,174	—	0,070	—	0,1582
—	0,202	—	0,080	—	0,1836

L'indice de brome, au lieu d'être 90,9 est à peine de 40. L'indice d'iode, déterminé par Lespagnol et Bruneel (6) est plus déficient encore : 25 au lieu de 144.

Nous avons signalé pour l'acide cinnamique qu'en effectuant la bromuration à la lumière solaire diffuse, elle était presque complète; nous retrouvons le même phénomène avec l'ester éthylique :

Cinnamate d'éthyle	0,672	Brome fixé	0,593	Brome théorique	0,6106
—	0,320	—	0,274	—	0,2908
—	0,3247	—	0,2776	—	0,295

La différence entre le brome trouvé et le brome théorique ne dépasse pas 6 0/0 dans les expériences ci-dessus.

La bromuration effectuée dans un erlenmeyer de Pyrex, placé à 25 cm. d'une lampe de Westinghouse de 2500 bougies fonctionnant sans filtre a été plus active également qu'à l'obscurité, toutes choses égales d'ailleurs. L'activation photochimique a été telle qu'après une heure et demie, la bromuration était sensiblement complète :

43'. — Cinnamate d'éthyle	0,3435	Brome fixé	0,1328	Brome théorique	0,312
90'. — —	0,3565	—	0,318	—	0,324

Nous avons isolé le produit formé par l'action du brome sur une solution étherée de cinnamate d'éthyle à l'obscurité et à -10° . Après avoir chassé l'éther, le résidu est dissous dans très peu d'alcool et versé dans une grande quantité d'eau : il se forme un trouble laiteux, et après quelques heures, un dépôt blanc, cristallin, insoluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et très soluble dans l'éther et dans le chloroforme. Le produit, après recristallisation, fond à $74-75^{\circ}$, est neutre au rouge de méthyle; sa teneur en brome correspond au dibromocinnamate d'éthyle inactif à point de fusion haut mentionné au début, $C_6H_5-CHBr-CHBr-COOC_2H_5$. Liebermann et Sachse (7) traitant ce dernier produit par 3,5 molécules de potasse alcoolique pendant 4 heures à l'ébullition, ont obtenu l'acide phénylpropionique. L'utilisation de la méthode de Volmar et Samdahl (au moins 5 molécules de potasse et 5 heures d'ébullition) ne laisse aucun doute, nous l'avons vérifié dans le cas particulier, sur la transformation quantitative du brome organique en bromure de potassium.

Cinnamate de benzyle $C_6H_5-CH=CH-COO-CH_2-C_6H_5$.

P. M. = 238

Indice de Br théorique 67,22

Les propriétés chimiques de cet ester ont été étudiées dès que sa présence fut signalée dans le baume du Pérou, le baume de Tolu et les benjoints de Sumatra et de Penang. Pourtant nous n'avons trouvé aucune indication sur l'action du brome et aucun dérivé bromé d'addition n'est signalé par Beilstein (2).

Nous avons déterminé l'indice de brome dans les conditions habituelles. Il fallait s'attendre à un résultat inférieur à la théorie, car Lespagnol et Bruneel (*loc. cit.*) avaient obtenu l'indice d'iode le plus faible de tous les esters cinnamiques (5 au lieu de 106). Le produit commercial utilisé, préalablement recristallisé, fondait à $34^{\circ}.5$. L'accord n'existe d'ailleurs pas au sujet du point de fusion. Grimaux (5) qui a fait la synthèse de cet ester l'a vu fondre à 39° . Schimmel a indiqué 32° . L'indice de saponification du produit était théorique. Voici les résultats des bromurations effectuées à -10° à l'obscurité:

Cinnamate de benzyle	0,104	Brome fixé	0,028	Brome théorique	0,0699
—	0,2075	—	0,0432	—	0,1394
—	0,200	—	0,0344	—	0,1344

Sans être aussi faible que l'indice d'iode, l'indice de brome, en moyenne de 20 est encore loin de l'indice théorique qui devrait être de 67,2.

A la lumière solaire diffuse, l'indice théorique est au contraire atteint en deux heures à -10° :

Cinnamate de benzyle	0,100	Brome fixé	0,0672	Brome théorique	0,0672
----------------------	-------	------------	--------	-----------------	--------

Le dérivé dibromé d'addition du cinnamate de benzyle, a été préparé par action du brome sur une solution étherée à l'obscurité. Après avoir chassé l'excès de brome par agitation avec une solution aqueuse à 5 0/0 d'hyposulfite de sodium, nous avons distillé l'éther au bain-marie, sans dépasser 50°. Quand il ne restait plus que très peu d'éther, nous avons ajouté un peu d'alcool à 95° et laissé refroidir. Aussitôt la solution se met à cristalliser : il se forme une masse blanche cristalline, que l'on jette sur un liltre, lave au mélange alcool-éther et sèche à température ordinaire dans un dessiccateur.

Ainsi obtenu, le produit contient 40,8 0/0 de brome au lieu de 42,01 0/0. Son point de fusion, pris au bain de mercure est 93°. Pour le purifier, nous l'avons recristallisé dans l'alcool benzylique chaud où il est soluble, mais de préférence dans le chloroforme où déjà il est très soluble à froid. Les cristaux obtenus, en paillettes blanches brillantes, à odeur très légèrement piquante et lacrymogène, après avoir été lavés à l'éther de pétrole où ils sont insolubles, séchés, répondent à la formule $C_6H_5-CHBr-CHBr-COOCH_2-C_6H_5$.

$C_{18}H_{18}O_2Br_2$ Calc. Br 42,01 Trouvé Br 42,1

Ils fondent à 95°.

Cinnamate de cinnamyle $C_6H_5-CH=CH-COO-CH_2-CH=CH-C_6H_5$.

P. M. = 264 Indice de Br théorique 121,2

Nous avons étudié le cinnamate de cinnamyle ou styracine, l'un des esters cinnamiques intéressant le plus la matière médicale, puisque naturel dans le styrax oriental, le styrax américain, les baumes du Pérou ordinaire et de Honduras. Cet ester possède simultanément deux groupes $CH=CH$, l'un dans le radical acide, l'autre dans le radical alcoolique. Il était intéressant de voir si tous deux allaient se laisser bromer aussi facilement. Nous avons déjà montré (3) que ces radicaux pris isolément, n'ont pas la même réactivité vis-à-vis du brome ; l'halogène, négatif, se fixe quantitativement sur la double liaison de l'alcool cinnamique, où elle est liée à un CH_2 positif, tandis qu'il a beaucoup moins tendance à ouvrir la liaison éthénique de l'acide cinnamique où elle est liée à un $C=O$ négatif.

Par ailleurs, W. v. Miller (9) avait depuis longtemps démontré que l'action du brome sur la styracine en solution dans l'éther conduit très facilement au dérivé dibromé d'addition

$C_6H_5-CH=CH-COO-CH_2-CHBr-CHBr-C_6H_5$, F. 151°,

tandis que l'obtention d'un tétrabromure est particulièrement difficile, ce dernier, souillé de produits moins riches en brome, ayant un point de fusion un peu inférieur à 100°.

La styracine Rhône-Poulenc utilisée était très pure ; nous l'avons encore recristallisée dans l'alcool. Le produit fondait à 44° et présentait un indice de saponification théorique. La bromuration, faite dans l'éther anhydre n'est pas complète en deux heures, à la température de — 10° et à l'obscurité :

L'obstacle est d'ailleurs d'autant plus grand que l'atome d'halogène est plus volumineux et Volmar et Wagner (13) ont à cet égard mis en relief l'avantage marqué de l'indice de brome sur l'indice d'iode.

En faisant réagir le brome à la lumière solaire à 0°, le résultat théorique est atteint et même légèrement dépassé :

Cinnamate de cionamyle 0,100 Brome fixé 0,128 Brome théorique 0,1212

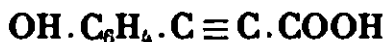
Nous avons effectué l'extraction du produit bromé dont nous indiquerons ultérieurement la composition.

Coumarine (III).

P. M. = 146

Indice de Br théorique 123,2

Le dibromure de coumarine a été obtenu par Perkin (10), puis par Fittig et Ebert (4) par action directe du brome. La cristallisation dans le sulfure de carbone leur a donné de très gros cristaux prismatiques brillants, F. 105°, qui perdent du brome à 120°. En faisant agir la potasse aqueuse à froid sur le dibromure Perkin avait obtenu l' α -monobromocoumarine; mais si l'on emploie comme Fittig et Ebert la potasse alcoolique à chaud et en excès, on obtient directement l'acide coumarilique :



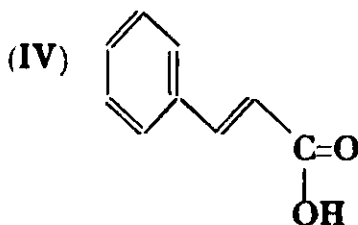
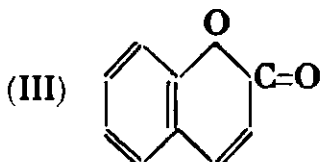
Nous nous sommes assuré au préalable que le dibromure de coumarine, dont nous avons préparé une certaine quantité à l'état pur, abandonne quantitativement son brome à l'état de bromure de potassium quand on le traite par la potasse alcoolique en excès durant 5 heures au B.-M., comme le prescrit la méthode de Volmar et Samdahl :

Dibromure de coumarine 0,100

Brome trouvé 0,035

Théorie 0,035

Nous nous sommes proposé ensuite de déterminer l'indice de brome de la coumarine (III). Nous savons déjà que l'acide cinnamique (IV) et ses esters alcooliques n'additionnent que très incomplètement cet halogène à l'obscurité. On pouvait se demander si l'empêchement stérique n'augmente pas du fait de la cyclisation et de la stabilité du cycle lactonique non saturé.



D'autre part, l'empêchement stérique reconnu pour l'acide *trans*-cinnamique, et qui persiste dans ces esters alcooliques, allait-il se retrouver dans l'ester phénolique de l'acide *cis*- qu'est la couma-

rine ? La coumarine soumise à ces essais fondait à 69-70°. A l'obscurité, à — 10° et en 2 heures, la bromuration est très incomplète :

Coumarine	0,100	Brome fixé	0,0176	Brome théorique	0,1232
—	—	—	0,016	—	0,1232

A la lumière solaire, à — 10° en 2 heures, il n'y a pas de grande amélioration :

Coumarine	0,100	Brome fixé	0,0224	Brome théorique	0,1232
—	0,100	—	0,0208	—	0,1232

Effectuée à — 10° sous l'irradiation riche en ultraviolet d'une lampe Westinghouse de 2500 bougies, sans filtre, à 25 cm., la bromuration est encore très insuffisante :

1 h. 15	Coumarine	0,100	Brome fixé	0,0304	Brome théorique	0,1232
2 h.	—	0,100	—	0,0384	—	0,1232

Un phénomène assez constant dans les bromurations effectuées sur les solutions de coumarine dans l'éther sec, c'est la production d'une petite quantité d'acide bromhydrique. Elle se traduit moins par des vapeurs que par une acidité du milieu et la décomposition de l'hyposulfite employé aux lavages. Si on n'y prenait garde, du soufre précipité se dissoudrait dans l'éther, souillerait le bromure, et se transformerait en sulfure alcalin sous l'action de KOH alcoolique. On aurait avec le nitrate d'argent un précipité noir et simultanément une odeur d'hydrogène sulfuré. Sur le conseil de M. Voimar, nous avons effectué l'élimination de l'excès de brome avec un mélange à parties égales de la solution d'hyposulfite et d'une solution de bicarbonate de potassium à 12 0/0. Ainsi nous avons évité les impuretés sulfurées qui auraient pu fausser les dosages. Lorsqu'on ajoute à la solution alcoolique du produit obtenu après bromuration et élimination de l'éther, la potasse aqueuse, il se produit une coloration jaune, témoignant d'une quantité de coumarine non bromée qui se transforme en coumarine de potassium.

Conclusion.

L'indice de brome de ces quelques dérivés cinnamiques permet de les partager en deux groupes distincts :

1° Cinnamène, alcool cinnamique : bromuration théorique (complète après 2 h. à l'obscurité) ;

2° Aldéhyde cinnamique, acide cinnamique, esters cinnamiques : bromuration incomplète à l'obscurité, mais complète après 2 h. à la lumière solaire. Constatons néanmoins qu'à l'obscurité, les indices des substances du second groupe sont inconstants, la vitesse de fixation du brome étant fonction de la concentration en brome, et peut-être aussi, comme l'ont indiqué les auteurs américains Bauer et Daniels, inversement proportionnelle à la teneur en oxygène dissous.

Quel qu'en soit le mécanisme, on constate pour les substances de ce groupe que des obstacles stéréochimiques jouent un rôle certain dans la capacité d'addition du brome. L'inactivité est générale chez ces substances à doubles liaisons conjuguées hétérogènes.

En paralysant l'action repoussante du radical négatif, par estérification par exemple, du -COOH en COOC_2H_5 , on pouvait s'attendre à une addition meilleure. Elle est au contraire moins bonne et elle est minimum avec l'ester benzylique. Une passivité supplémentaire a été constatée avec l'ester cinnamylique; les conditions stéréochimiques peuvent encore l'expliquer : quand la première molécule est fixée sur la liaison double du radical alcoolique, l'espace relativement petit qui subsiste autour de l'autre liaison éthénique ne permet que difficilement l'accès d'une nouvelle molécule de brome.

L'indice de non saturation de la coumarine est bien inférieur encore. La coumarine ne peut même pas se ranger parmi les substances du second groupe, puisque la bromuration est également très incomplète malgré les diverses actions photochimiques essayées. Il est probable que la cyclisation a pour effet d'augmenter l'état de saturation, et les doubles liaisons conjuguées de cet hétérocycle lui confèrent les propriétés d'un noyau. Il est naturellement nécessaire d'accumuler les faits d'expérience avant de tirer une conclusion qui serait actuellement prématurée.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) ANSCHUTZ et KINNICUTT, *Ber.*, 1878, 11, 1220 et 1879, 12, 538.
- (2) BEILSTEIN's, *Handbuch der organischen Chemie*, Berlin, Springer, 3^e édit., 9, 584.
- (3) DUQUÉNOIS P., *Bull. Soc. Chim.*, 1936, [5], 4, 193.
- (4) FITTIG et REERT, *Ann.*, 1883, 216, 162.
- (5) GRIMAUD, *J. prakt. Chem.*, 1868, p. 568.
- (6) LESPAGNOL A. et BRUNEL E., *J. Pharm. Chim.*, [8], 25, 454.
- (7) LIEBERMANN et SACHSE, *Ber.*, 1891, 24, 4113.
- (8) MICHAEL A., *Ber.*, 1901, 34, 3663.
- (9) v. MILLER W., *Ann.*, 1878, 189, 344.
- (10) PERKIN, *Jahresber. der Chemie*, 1870, 360.
- (11) SUDBOROUGH et THOMPSON, *J. Chem. Soc.*, 1903, 83, 671.
- (12) VOLMAR Y. et SAMDAHL B., *Bull. Soc. Chim.*, [4], 1927, 39, 1505.
- (13) VOLMAR Y. et WAGNER A., *Bull. Soc. Chim.*, [5], 1935, 2, 826.

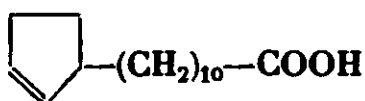
(Faculté de Pharmacie de Strasbourg,
Laboratoire de Chimie organique.)

N° 134. — L'empêchement stérique. III. Indice de non-saturation dans la série cyclopenténique; par P. DUQUÉNOIS.

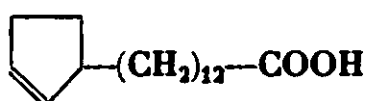
(21.4.1938.)

L'indice de brome de l'acide chaulmoogrique est théorique (57,1). Il en est de même de l'indice de brome de son homologue inférieur, l'acide hydnocarpique (63,4) et de leurs esters éthyliques. L'anneau cyclopenténique y est par conséquent très accessible au brome dans les conditions où l'on opère (méthode de Volmar et Samdahl).

Les deuxacides gras à noyau cyclopenténique, retirés des huiles de Chaulmoogra sont aujourd'hui bien connus à l'état de pureté, ainsi que leurs esters et leurs dérivés dihalogénés d'addition. L'acide chaulmoogrique est isomère de l'acide linoléique. C'est en essayant de doser ce dernier dans l'huile de Kirodro que Volmar et Samdahl ont imaginé la méthode d'indice de non saturation, qui donne des résultats théoriques avec les acides éthyléniques de la série aliphatique. Nous nous sommes proposé de déterminer, à l'aide de leur technique, l'indice de brome des acides chaulmoogrique et hydnocarpique, où la liaison éthénique, au lieu d'être dans la chaîne, est située dans un cycle à cinq atomes de carbone.



Acide hydnocarpique.



Acide chaulmoogrique.

Acide hydnocarpique.

P. M. = 252

Indice de Br théorique 63,4

L'acide essayé était très pur et fondait à 60°,5. La fixation du brome, à — 10°, après un contact de 2 heures, en solution dans l'éther anhydre, donne le résultat théorique à l'obscurité :

Acide hydnocarpique	0,100	Brome fixé	0,063	Brome théorique	0,0634
—	0,100	—	0,064	—	0,0634

A la lumière solaire, toutes choses égales d'ailleurs, la quantité brome fixée n'est pas sensiblement supérieure :

Acide hydnocarpique	0,100	Brome fixé	0,0649	Brome théorique	0,0634
---------------------	-------	------------	--------	-----------------	--------

Acide chaulmoogrique.

P. M. = 280

Indice de Br théorique 57,1

L'acide utilisé fondait à 68°,5. Il était dextrogyre. Nous disposions de trop peu de produit pour mesurer le pouvoir rotatoire spécifique. La détermination de l'indice de brome, dans les conditions habituelles, a donné un résultat très satisfaisant :

Acide chaulmoogrique	0,100	Brome fixé	0,057	Brome théorique	0,0671
—	0,200	—	0,112	—	0,1142

De plus, un essai effectué avec l'ester éthylique de cet acide, préalablement rectifié, a donné également l'indice de brome attendu.

En conclusion, il n'y aucun empêchement stérique à la fixation du brome, et la méthode de Volmar et Samdahl permet d'étudier avec précision les huiles de graines des *Hydnocarpus*, du *Taraktogenos Kurzii* et du *Carpotroche brasiliensis*, ainsi que les esters éthyliques des acides retirés des huiles de Chaulmoogra, et dont le mélange est officinal.

(Faculté de Pharmacie de Strasbourg,
Laboratoire de Chimie organique.)

N° 135. — Étude par réflexion des spectres d'absorption ultra-violet de quelques substances organiques à l'état solide; par M^{me} T. GUILMART.

(25.4.1938.)

Los spectres d'absorption de substances organiques à l'état solide ont été examinés par une méthode de réflexion.

Les spectres d'amides et d'acides à l'état solide ont été comparés aux spectres des mêmes substances en solution.

En passant du solide à la solution on observe un déplacement des bandes fines vers les courtes longueurs d'onde. En outre, en montant dans la série homologue, ces bandes subissent des déplacements qui tendent à confirmer l'hypothèse de M^{me} Ramart-Lucas sur l'enroulement de la molécule pour les termes élevés.

Les spectres d'absorption ultra-violet ont fourni à la chimie de nombreux renseignements sur la structure des molécules organiques. L'examen de ces spectres se fait généralement sur des substances organiques dissoutes, mais le solvant peut parfois modifier la structure du corps étudié. Aussi M^{me} Ramart-Lucas m'a suggéré d'étudier les spectres de substances solides à l'état pur, afin de ne pas introduire de facteur étranger à la substance étudiée. Si de nombreux travaux ont été effectués sur les spectres Raman des solides, il ne semble pas que des recherches systématiques aient été faites par réflexion dans l'ultra-violet.

I. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL.

a) Le dispositif utilisé pour l'examen de spectres d'absorption par réflexion dans l'ultra-violet a été décrit par ailleurs (1); nous ne ferons qu'en rapporter l'essentiel.

Nous avons utilisé un spectrographe Zeiss à prisme et optique en quartz; le spectre occupe une distance de 104 mm. de 2.200 à 4,600 Å. La source de lumière ultra-violette est un tube à hydrogène de Chalonge et Lambrey. La lumière de cette source est reprise par une lentille L₁ de 80 mm. de foyer qui l'envoie sur le produit à étudier; celui-ci est placé dans un évidement de 10 mm. de diamètre percé dans un bloc métallique. La substance broyée et tamisée est entassée sur de l'ouate jusqu'à la surface de support; quantité de substance utilisée: 0.1 g. environ.

La lumière réfléchiée par la substance est reprise par une lentille L₂ de foyer 70 mm. et renvoyée sur la fente du spectrographe. L'axe du collimateur et du tube à hydrogène font un angle de 30° environ pour éviter les phénomènes de polarisation de la lumière (1).

La figure 1 représente le schéma du montage.

La lentille est placée à une distance telle de la fente du spectrographe qu'elle forme une image large sur celle-ci. Si nous produisons une image visible nette sur la fente, les spectres présenteraient des stries longitudinales (1). Nous avons utilisé une fente

(1) R. FREYMAN et M^{me} T. GUILMART, Revue d'optique (sous presse).

assez large (0,1 mm.). Nous employions des plaques Superfulgur et les révélions pendant 3 minutes. Le temps de pose varie de 10 à 30 minutes.

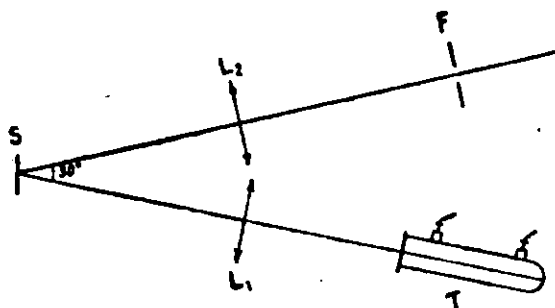


Fig. 1

b) Mesure quantitative de l'absorption générale. Pour les mesures quantitatives d'absorption générale à l'aide de ce montage nous avons toujours utilisé la même quantité de substance broyée et tamisée à travers un tamis de mailles bien définies. L'intensité de la source lumineuse a été réglée constante à 250 milliampères, temps de pose 10 minutes. Nous avons photographié sur la même plaque d'une part, les spectres des substances étudiées, et d'autre part, du carbonate de calcium pur précipité, d'abord sans dispositif réducteur d'intensité lumineuse, ensuite en interposant des grilles de densités optiques croissantes. Les grilles que nous avons employées affaiblissent l'intensité de la source lumineuse dans un rapport de 0,507, 0,421, 0,236, 0,102. Nous les avons placés entre le tube à hydrogène et la lentille L_2 .

Le carbonate de calcium nous a servi de spectre d'étalonnage : n'étant pas absorbant dans l'ultra-violet, il ne donne que son spectre de réflexion. En observant rigoureusement les conditions formulées ci-dessus la reproductibilité des spectres de la même substance se vérifie à 5 0/0 près. Les spectres ainsi obtenus sont enregistrés au microphotomètre. Ce microphotomètre permet pour chaque spectre un tracé automatique d'une courbe dont les abscisses sont fonction de la longueur d'onde et les ordonnées Δ fonction de l'opacité. Les diagrammes de carbonate de calcium nous servent à établir les courbes d'étalonnage. Celles-ci comparées à leur tour avec le diagramme de chaque substance nous permettent de déterminer le coefficient de réflexion de ce corps pour chaque longueur d'onde. Nous établissons alors les courbes d'absorption générale, en prenant pour abscisses les longueurs d'onde et pour ordonnées le rapport $\frac{\Delta}{\Delta_0}$ déduit de la comparaison avec les grilles.

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de M^{me} Ramart-Lucas à la Sorbonne. Que M^{me} Ramart-Lucas reçoive ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour m'avoir suggéré ces recherches et m'avoir constamment guidé au cours de mon travail.

Mes remerciements vont également à M. Freymann pour m'avoir initié à la spectrographie et m'avoir prodigué ses conseils éclairés.

II. ETUDE DE LA POSITION DES BANDES FINES D'ABSORPTION DES AMIDES, AMIDES SUBSTITUÉS ET DES ACIDES.

1° Amides.

A. Amides à l'état solide $C_6H_5(CH_2)_nCONH_2$ avec $n=0,1,2,3,4,5,6$.

J'ai examiné les spectres par réflexion de la benzamide, de la phénylacétamide, de la phénylpropionamide, et des amides phénylbutyrique, phénylvalérianique, phénylcapronique et phénylheptylique.

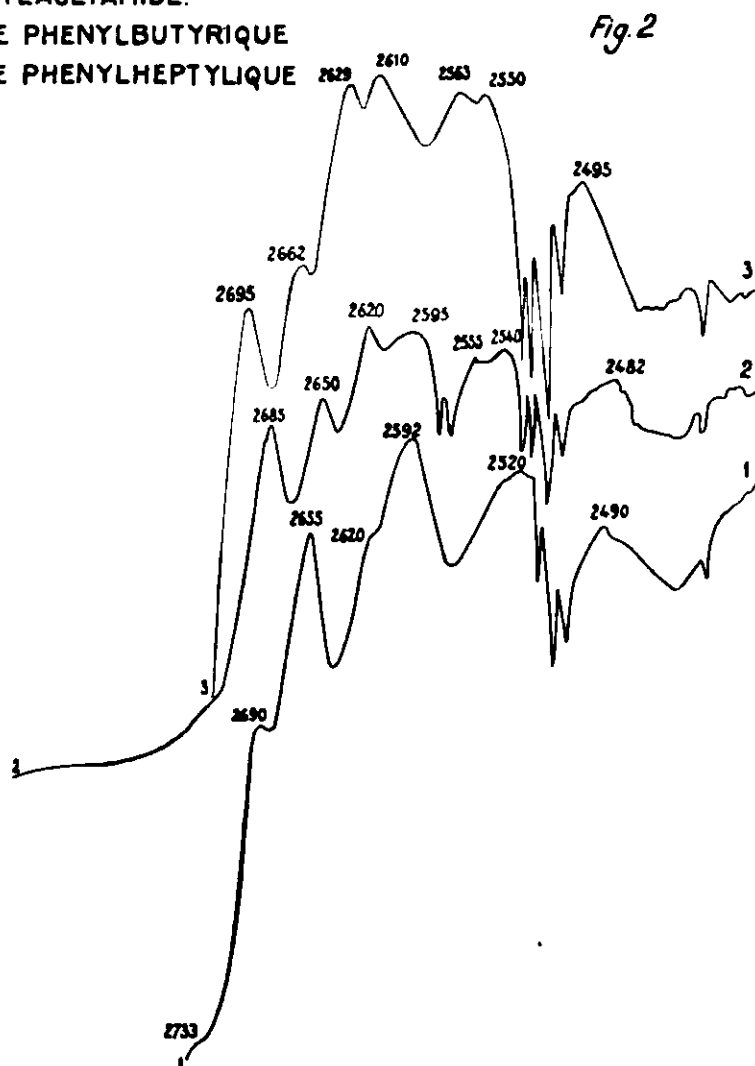
Outre une absorption générale qui dépend du terme étudié, les spectres des amides présentent des bandes fines, dans la région 2,700 Å — 2.300 Å.

Il m'a paru intéressant de déterminer les positions de ces bandes en enregistrant les plaques au microphotomètre. Le tableau I et la fig. 2 contiennent les résultats obtenus pour la série des amides.

1 _ PHENYLACETAMIDE.

2 _ AMIDE PHENYLBUTYRIQUE

3 _ AMIDE PHENYLHEPTYLIQUE



Le spectre de la benzamide ne présente pas de bande fine. La phénylacétamide a 7 bandes allant de 2733 à 2490 Å (2733 Å inflexion ;

2690 Å bande faible ; les autres bandes, sauf celle de 2620 Å sont intenses).

La phénylpropioamide présente 7 bandes déplacées vers les courtes longueurs d'onde par rapport à l'amide précédente. La première bande à 2683 Å est déjà intense alors que la bande 2690 Å de la phénylacétamide est faible ; la dernière bande se trouve à 2482 Å.

L'amide phénylbutyrique présente 7 bandes ayant des positions presque identiques à celles de la phénylpropionamide (première bande à 2685 Å, la dernière à 2482 Å).

L'intensité des bandes est un peu plus faible que celle du terme précédent.

Les amides phénylvalérianique, phénylcapronique et phénylheptylique ont encore le même nombre de bandes de 2695 à 2490 Å environ.

Nous voyons donc que les bandes fines qui, pour les termes en C_3 , C_4 se déplacent systématiquement vers les courtes longueurs d'onde reviennent vers les grandes longueurs d'onde pour les composés en C_5 , C_6 , C_7 .

B. Amides $C_6H_5(CH_2)_nCONH_2$ en solution alcoolique.

L'examen des bandes fines de ces amides n'ayant pas encore été fait pour les solutions, j'ai entrepris cette étude. J'ai employé le même spectrographe et enregistré les spectres au microphotomètre. Epaisseur de la cuve d'absorption 5 mm. concentration N/200 Les résultats expérimentaux sont réunis dans le tableau II.

TABLEAU I.

REFLEXION

	ν	37000	38000	39000	40000	41000
	λ	2700	2600	2500	2400	
BENZAMIDE						
PHENYLACETAMIDE						
PHENYLPROPIOAMIDE						
AMIDE PHENYLBUTYRIQUE						
AMIDE PHENYLVALERIANIQUE						
AMIDE PHENYLCAPRONIQUE						
AMIDE PHENYLHEPTYLIQUE						

TABLEAU II.

ABSORPTION

BENZAMIDE						
PHENYLACETAMIDE						
PHENYLPROPIOAMIDE						
AMIDE PHENYLBUTYRIQUE						
AMIDE PHENYLCAPRONIQUE						
AMIDE PHENYLHEPTYLIQUE						

La benzamide n'a pas de bande bien définie ; elles apparaissent pour la phénylacétamide de 2718 à 2470 Å. Les deux premières bandes sont faibles comme dans le spectre du solide, les autres sont intenses.

Pour les termes supérieurs on note, comme pour le solide, un déplacement vers les courtes longueurs d'onde pour C_3 , C_4 ; puis un très léger retour en sens inverse pour C_5 , C_6 , C_7 .

C. Comparaison entre les positions des bandes fines des amides à l'état solide et à l'état dissous.

Lors du passage de l'état solide à la solution un déplacement des bandes vers les courtes longueurs d'onde se manifeste ; ce déplacement ne dépasse pas 15 Å,

2° Dérivés substitués en para.

A) Les spectres de la paraéthylphénylacétamide, de la parapro-pylphénylacétamide et de la parabutylphénylacétamide ne montrent que quatre bandes nettes au lieu de sept pour la phénylacétamide.

Ces bandes indiquées dans le tableau IV s'étendent de 2725 à 2585 Å.

B) L'absorption en solution alcoolique de ces amides substituées donne le même résultat quant à la position des bandes et à leur nombre.

Remarque. — Le spectre par réflexion de la méesitylacétamide $(CH_3)_3C_6H_2CH_2CONH_2$ ne présente que deux bandes l'une fine à 2733 Å et l'autre large à 2670 Å ; le spectre d'absorption de la solution alcoolique ne diffère pratiquement pas de celui obtenu à l'état solide (2733 et 2666 Å).

TABLEAU III.

	ν	37000	36000	39000	40000
	λ	2700	2600	2500	
PARAETHYLPHENYLACETAMIDE		▲	▲	▲	
PARAPROPYLPHENYLACETAMIDE		▲	▲	▲	
PARABUTYLPHENYLACETAMIDE		▲	▲	▲	
MESITYLACETAMIDE	▲	▲			

3° Acides $C_6H_5(CH_2)_nCOOH$ avec $n = 0, 1, 2, 3, 4$.

Comme pour les substances précédentes j'ai examiné les spectres d'absorption des acides à l'état solide et à l'état dissous.

A. *Etat solide.*

J'ai examiné les spectres des acides benzoïque, phénylacétique, phénylpropionique, phénylbutyrique et phénylvalérianique.

Les bandes fines des acides n'étant pas très marquées, j'ai dû examiner à plusieurs reprises les spectres par réflexion de ces corps.

L'acide benzoïque n'a que de légères inflexions à 2827 Å, 2690 Å et 2590 Å. L'acide phénylacétique présente cinq bandes bien définies de 2655 Å à 2420 Å. Par contre l'acide phénylpropionique n'a que deux bandes bien déterminées, à 2680 Å et 2485 Å et quatre autres très faibles.

L'acide phénylbutyrique a sept bandes de 2690 à 2437 Å et l'acide valérianique sept bandes de 2680 à 2427 Å (moins bien définies que celles de l'acide phénylbutyrique).

Le tableau V qui résume ces résultats met en évidence une succession de position des bandes qui n'est pas aussi systématique que dans la série des amides.

TABLEAU IV. REFLEXION

	ν	37000	35000	33000	40000	41000
	λ	2700	2600	2500	2400	
ACIDE BENZOÏQUE						
ACIDE PHÉNYLACÉTIQUE						
ACIDE PHÉNYLPROPIONIQUE						
ACIDE PHÉNYLBUTYRIQUE						
ACIDE PHÉNYLVALÉRIANIQUE						

TABLEAU V. ABSORPTION

ACIDE BENZOÏQUE						
ACIDE PHÉNYLACÉTIQUE						
ACIDE PHÉNYLPROPIONIQUE						
ACIDE PHÉNYLBUTYRIQUE						
ACIDE PHÉNYLVALÉRIANIQUE						

B. *Spectres des solutions alcooliques des acides.*

Les spectres de bandes fines des acides en solution sont nettes.

L'acide benzoïque présente deux bandes à 2790 Å et à 2727 Å.

L'acide phénylacétique cinq bandes de 2680 Å à 2480 Å et l'acide phénylpropionique six bandes de 2678 Å à 2475 Å.

L'acide phénylbutyrique sept bandes de 2680 Å à 2480 Å et l'acide phénylvalérianique sept bandes de 2680 Å à 2482 Å.

Le résumé de ces résultats est consigné dans le tableau VI.

C. Comparaison entre les positions des bandes à l'état solide et à l'état dissous.

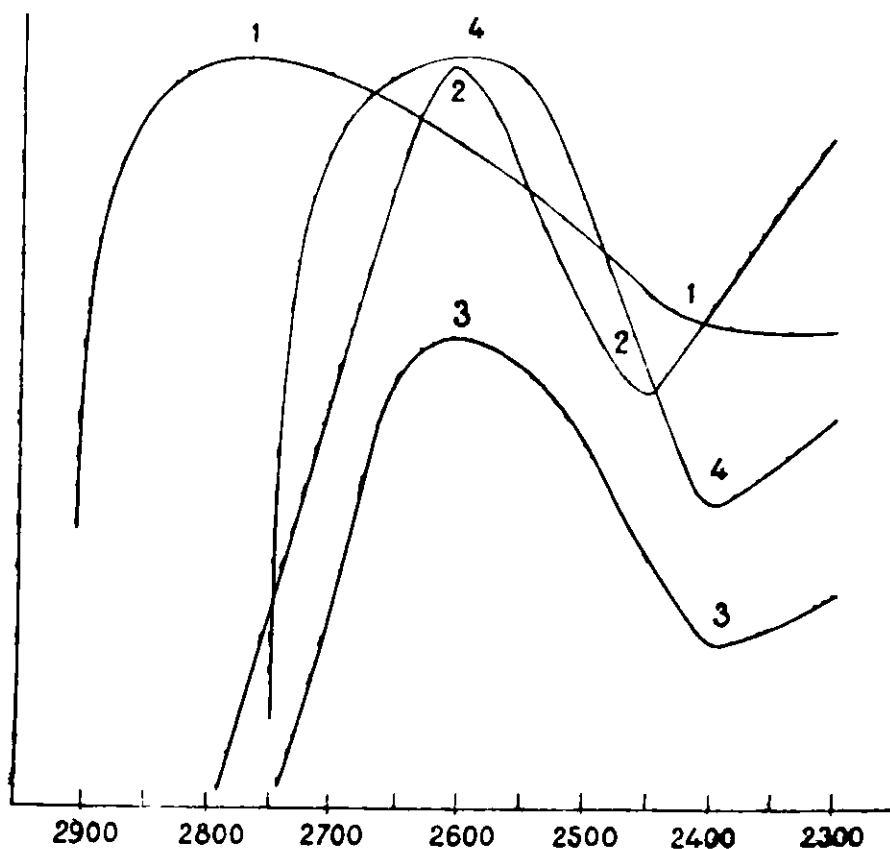
Pour les acides phénylacétique et phénylbutyrique les positions des bandes du solide sont reculées, par rapport à celles des solutions, de 10 Å environ vers les grandes longueurs d'ondes pour les acides benzoïque, phénylpropionique et phénylvalérianique, ce déplacement ne se manifeste que pour les bandes bien délinies.

III. ETUDE DE L'ABSORPTION GÉNÉRALE DES AMIDES.

J'ai effectué des mesures quantitatives de l'absorption générale des amides en observant les conditions formulées (pages 2 et 3). Malgré l'imprécision relative de ces mesures j'ai pu examiner l'absorption générale de la benzamide, des amides phénylacétique, phénylpropionique, phénylbutyrique, phénylvalérianique, phénylcapronique et phénylheptylique. La courbe d'absorption de toutes ces amides est composée de deux bandes A et B. La bande A la plus proche du visible est formée par l'enveloppe des bandes fines décrites plus haut, la bande B située dans l'ultra-violet assez lointain ne peut être étudiée en entier, on examine donc le minimum correspondant au début de cette bande. La bande d'absorption A

- 1_BENZAMIDE
- 2_PHENYLACETAMIDE
- 3_AMIDE PHENYLBUTYRIQUE
- 4_AMIDE PHENYLHEPTYLIQUE.

Fig. 3



de la benzamide commence vers 2900 Å environ ; présente un maximum d'intensité à 2850 Å environ et pour la bande B le minimum à 2425 Å est le plus élevé de toutes les amides.

Pour les amides suivantes l'absorption commence à 2750 Å environ ; le maximum d'intensité de la bande A situé à 2600 Å environ est le plus élevé pour l'amide phénylacétique ; il semble diminuer régulièrement pour les termes suivants jusqu'à l'amide phénylbutyrique et paraît s'élever à partir de l'amide phénylvalérianique ; l'absorption arrive sensiblement à la même valeur pour l'amide phénylheptylique que pour la phénylacétamide.

Pour la bande B nous observons la même allure ; le minimum s'abaisse jusqu'à le terme en C_4 et s'élève à nouveau pour les termes suivants.

L'absorption générale des solutions de ces amides n'avait été effectuée (2) que pour la phénylacétamide, la phénylpropioamide, les amides phénylbutyrique et phénylvalérianique. Les courbes présentent également deux bandes A et B ; la phénylacétamide diffère des termes en C_3 , C_4 , C_5 qui ont des courbes d'absorption très peu différentes. Mais si nous prenons les courbes d'absorption des acides de l'acide benzoïque au phénylheptylique nous voyons la même allure des courbes que pour les spectres des amides solides.

IV. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

Deux résultats essentiels sont à signaler :

1° L'influence du solvant ; la différence observée entre la position des bandes fines pour le solide et la solution peut s'interpréter par l'influence sur le corps dissous ;

2° L'enroulement de la molécule.

Les molécules $C_6H_5(CH_2)_nCONH_2$ où $(CH_2)_nCOOH$ contenant deux chromophores séparés par un nombre croissant de CH_2 peut être considéré comme dérivant du toluène par la substitution d'un CH_3 par le radical $(CH_2)_nCONH_2$ ou $(CH_2)_nCOOH$. D'après M^{me} Ramart-Lucas (3) le spectre du toluène, c'est-à-dire pratiquement la couleur limite du chromophore C_6H_5 se compose de deux bandes principales. La plus proche du visible est formée par la superposition d'un certain nombre de bandes fines situées entre 2780 Å et 2300 Å. Ces bandes caractérisent alors le chromophore C_6H_5 . J'ai donc considéré les bandes fines que j'ai observées, tant en réflexion qu'en absorption pour les amides et les acides comme dues au chromophore C_6H_5 . Et j'ai essayé de déterminer par le nombre et la position des bandes fines l'influence mutuelle de deux chromophores A et B (dans le cas de C_6H_5 et $CONH_2$ ou $COOH$) à travers une chaîne carbonée.

Les faits expérimentaux décrits précédemment peuvent s'interpréter si l'on se rapporte aux travaux de M^{me} Ramart-Lucas et de

(2) M^{me} P. RAMART-LUCAS et J. HOCH, *Ann. Chim.*, 1932, 17, 207.

(3) M^{me} RAMART-LUCAS, Structure des molécules et spectres d'absorption. Extrait du Traité de Chimie organique. Tome 2, Masson et Cie éditeurs, Paris, 1934.

ses collaborateurs sur les spectres d'absorption des molécules contenant deux chromophores A et B séparés par un nombre croissant de CH_2 .

Rappelons les règles formulées par M^{re} Ramart-Lucas à ce sujet.

1° Lorsque deux chromophores sont liés directement, le spectre de la molécule A B diffère profondément du spectre que donnerait la superposition des couleurs limites pour chacun des deux chromophores :

2° Lorsque les deux chromophores sont fixés sur le même atome de carbone ($n = 1$) ils reprennent en partie leur individualité ;

3° Lorsque deux groupes CH_2 séparent les chromophores, l'absorption de la molécule concorde parfaitement avec l'absorption limite de A et B.

L'influence de chromophores décroît donc rapidement à mesure qu'un nombre croissant de CH_2 les sépare, et les termes pour lesquels $n = 2$ ou 3 ont pratiquement la même absorption. L'influence de deux chromophores à travers une chaîne carbonée cesse de se manifester depuis $n = 2$ mais cette influence peut s'exercer dans l'espace par suite du rapprochement de deux chromophores (lié à l'enroulement de la molécule).

Lorsque nous considérons les résultats expérimentaux obtenus pour la série des amides, nous constatons que le comportement du chromophore C_6H_5 est différent au fur et à mesure que le nombre de CH_2 qui le sépare du chromophore CONH_2 varie.

Le chromophore C_6H_5 est caractérisé par un certain nombre de bandes fines. Le spectre de l'alcool benzylique peut être identifié à celui du chromophore C_6H_5 . Ce spectre contient 7 bandes fines situées respectivement à 2680, 2645, 2610, 2565, 2530 et 2425 Å. Quand C_6H_5 est lié directement à CONH_2 les bandes fines de C_6H_5 sont totalement masquées. L'influence mutuelle de deux chromophores C_6H_5 et CONH_2 s'exerce alors de telle sorte que le caractère individuel du C_6H_5 disparaît totalement. C'est le cas de la benzamide. Nous le constatons aussi bien par réflexion à l'état solide qu'en absorption. D'ailleurs l'absorption, générale de ce corps est beaucoup plus élevée et commence plus près du visible que pour les termes supérieurs.

Quand C_6H_5 et CONH_2 sont fixés sur le même atome de carbone (phénylacétamide) le caractère de C_6H_5 réapparaît. Nous constatons en effet par réflexion, aussi bien qu'en absorption 7 bandes, mais dans les deux cas les deux premières bandes vers le visible sont faibles.

Le caractère individuel du C_6H_5 n'est pas totalement démasqué. Il semble donc que l'influence des deux chromophores a diminué, mais elle s'exerce encore en partie. Si nous passons à la phénylpropioamide où deux CH_2 séparent les deux chromophores, le caractère de C_6H_5 semble se manifester pleinement. Les bandes fines se déplacent vers le violet par rapport à celles de la phénylacétamide et elles deviennent toutes intenses. En absorption les bandes de la phénylpropioamide ont des positions et des intensités presque identiques à celles du chromophore C_6H_5 . Donc à $\text{CH}_2 = 2$ l'influence de C_6H_5 et CONH_2 ne s'exerce plus. L'absorp-

tion générale le prouve d'ailleurs. Pour le terme, où trois CH_2 séparent C_6H_5 de CONH_2 l'identité des bandes fines d'absorption entre ce corps et le chromophore C_6H_5 est presque absolue. L'amide phénylbutyrique serait donc le terme pour lequel CONH_2 n'exerce plus d'influence sur C_6H_5 .

Si nous passons aux termes plus élevés de la série, il n'y a guère de modification dans la position des bandes d'absorption en solution. Il semblerait que le chromophore C_6H_5 ne subit plus aucun changement dès l'instant que nous avons dépassé trois CH_2 . Cependant il y a un léger déplacement de quelques bandes de l'amide phénylheptylique. Mais par réflexion à l'état solide les bandes se déplacent de nouveau vers le visible à partir de l'amide phénylvalérianique. Cela nous prouverait le rapprochement dans l'espace des deux chromophores par l'enroulement de la molécule.

D'autre part, les courbes d'absorption générale des amides à l'état solide confirmeraient cette interprétation, étant donné que l'absorption générale commence pour la benzamide le plus près du visible et son intensité étant la plus grande. Cette intensité diminue pour les termes suivants jusqu'à l'amide phénylbutyrique et elle augmente à nouveau à partir de l'amide phénylvalérianique, devenant la plus élevée pour l'amide phénylheptylique.

La même interprétation est valable pour les acides.

(Laboratoire de Chimie organique à la Sorbonne.)

N° 136. — Application de la méthode de dissolution sélective, au moyen de divers solvants organiques, à l'analyse immédiate des huiles minérales de graissage. — Concentration des composés sulfurés contenus dans une huile roumaine dite « RRO » ; par MM. Émile ANDRÉ et Jean ROCHE.

(27.4.1938.)

Quelques recherches chimiques entreprises dans le but de concentrer sous un faible volume les carbures optiquement actifs contenus dans les huiles minérales lubrifiantes nous ont amenés à mettre en évidence un certain nombre de faits qui concernent d'autres constituants de ces huiles.

Il n'en est aucune qui ne contienne, au moins en petite quantité des composés sulfurés. Nous avons reconnu qu'il est possible d'amener ces substances à un état de concentration relativement élevé dans des fractions faciles à extraire en appliquant aux huiles qui les contiennent la méthode de dissolution sélective au moyen de solvants tels que l'acétone, l'alcool éthylique ou l'alcool méthylique. La présente publication a pour objet d'exposer brièvement les résultats que nous avons obtenus en appliquant à une huile minérale roumaine dite « huile RRO » les procédés de dissolution qui ont été décrits dans de précédents mémoires:

Voici comment nous fûmes amenés à constater que les composés sulfurés peuvent être accumulés dans certaines fractions de cette huile.

La densité du produit mis en œuvre était de 0,9342, examiné au polarimètre à la lumière de la lampe à sodium dans un tube de, 10 cm., il donnait à la température ordinaire, une déviation $\rho_D = 2^\circ,20$ et c'est à cause de son pouvoir rotatoire élevé que nous l'avons choisie comme matière d'étude.

Afin de comparer l'action dissolvante de l'acétone et de l'alcool vis-à-vis de cette huile, nous avons entrepris une série d'épuisements successifs par chacun de ces deux solvants sur une prise d'essai de 500 cm³. La matière à épuiser a été versée dans un entonnoir à décantation et additionnée de 800 cm³ d'alcool, essai A, et de 800 cm³ d'acétone, essai B. Après une série d'agitations énergiques amenant l'huile à l'état d'émulsion fine dans le solvant, chaque ampoule contenait, après repos, deux phases liquides. La phase supérieure constituée par du dissolvant ayant dissous tout ce qu'il pouvait dissoudre, à la température ambiante, de la quantité de l'huile sur laquelle il avait exercé son action, la phase inférieure par la partie de l'huile restée non dissoute et saturée de solvant.

Chaque phase fut soutirée et son volume mesuré, la phase supérieure distillée laisse comme résidu les substances dissoutes que nous appellerons extrait A, B, etc., pour indiquer qu'elles proviennent du premier, du second, etc., épuisement.

En effet, la phase inférieure provenant de l'opération précédente, versée dans l'ampoule à décantation et traitée de même par 800 cm³ de solvant neuf, fournit un nouvel extrait.

On poursuit ainsi la série des opérations jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une quantité relativement faible de produit, constituant la phase inférieure du dernier traitement ou résidu Z.

Comme on peut le prévoir, les solutions successivement obtenues contiennent des quantités décroissantes de substances entraînées en dissolution.

Pour que chaque traitement fournisse une quantité raisonnable de matière, ou est amené à augmenter progressivement la quantité de solvant mise en œuvre.

Disons tout d'abord que nous reconnûmes très vite que l'alcool était, au point de vue de la concentration des carbures optiquement actifs, beaucoup moins efficace que l'acétone, bien que son pouvoir dissolvant soit considérablement moindre. Aussi nous avons estimé qu'il était préférable de poursuivre en premier lieu les essais commencés avec l'acétone. Toutefois un fait digne de remarque, nous était apparu en examinant le premier extrait alcoolique retiré de l'huile roumaine RRO. Cette première fraction, peu abondante, avait une densité élevée, soit $D_{15} = 1,014$ et notre surprise fut grande de constater que nous avions eu en mains un échantillon d'huile minérale qui tombait au fond de l'eau.

Les résultats que nous avons obtenus dans les trois premiers épuisements des deux prises d'essais traitées, l'une par l'acétone, l'autre par l'alcool figurent dans le tableau suivant :

Huile roumaine " RRO ". Fractionnement par dissolution sélective de deux prises d'essai de 500 cm³ (467 g.).

Propriétés de l'huile mise en œuvre :

Densités à + 15° 0,934. — Déviation polarimétrique (tube de 1 dcm.) $\rho_D = 2^{\circ},30'$.

Fractionnement par l'alcool à 95°.

Opération	Quantité de matière première employée		Après agitation et repos. Volume de la phase inférieure	Substances extraites après distill. de la phase surnageante			Poids de matières dissoutes dans 100 cm ³ de solution (phase sup.)
	Phase inférieure (huile)	Phase supérieure (alcool)		Poids	Densité à 15°	Déviation polarimétrique	
A	500 cm ³	800 cm ³	490 cm ³	22 g.	1,014	Trop colorée	2,75 g.
B	490	800	460	21	0,997	d°	2,62
C	460	1000	440	18	0,961	0°,48'	1,80

Fractionnement par l'acétone.

A	500 cm ³	800 cm ³	455 cm ³	100 g.	0,969	Trop colorée	11,83 g.
B	455	800	365	67	0,966	1°,40'	7,41
C	365	800	310	44	0,963	1°,52'	5,14

Comme on peut en juger par l'examen des données ci-dessus, 2400 cm³ d'acétone employés en trois fois ont permis d'entraîner en solution 211 g. d'huile sur une prise d'essai de 467 g., soit un peu plus de 45 0/0.

Une quantité un peu supérieure d'alcool à 95° employée de même n'a pas permis d'extraire d'une même prise plus de 61 g. représentant 13 0/0 seulement de la quantité mise en œuvre.

Les résultats que nous avons obtenus en employant l'acétone pour concentrer les carbures actifs ont été publiés par l'un de nous (1).

Ce n'est qu'à la suite de ces recherches que nous avons entrepris d'étudier le petit échantillon d'extract alcoolique A (Voir tableau ci-dessus) de densité 1014. Son analyse élémentaire par combustion fit apparaître qu'il n'était pas constitué exclusivement par des carbures d'hydrogène. Le total des pourcentages de carbone et d'hydrogène ne dépassait jamais 98 et cela malgré tout le soin que nous pouvions apporter afin d'obtenir des résultats les plus exacts que la méthode permet d'atteindre. La proportion manquante représentant 2 0/0, devait nécessairement être imputée à la présence d'autres éléments que le carbone et l'hydrogène. Pour confirmer cette déduction, nous fûmes amenés à rechercher si la substance analysée ne contenait pas de soufre. La recherche qualitative, nettement positive, entraînait, comme corollaire, la détermination quantitative de cet élément.

Les méthodes de dosage du soufre dans les composés organiques sont nombreuses, mais aucune de celles qui ont été proposées par les traités d'analyse n'est applicable dans tous les cas. Toutefois la détermination du pourcentage de soufre compte au nombre des essais commerciaux courants des huiles minérales lubrifiantes.

(1) J. ROCHE, *Ann. Off. nat. Comb. liq.*, 12^e année, 1937, p. 711 à 75

Deux procédés ont été retenus par la chambre syndicale des importateurs d'huiles minérales de graissage dans le fascicule édité par ses soins en 1934 sous le titre de « Méthodes d'analyse » ce sont :

1° « La méthode à la bombe » (page 141) ;

2° « La méthode à la grille » (page 143).

L'une et l'autre nécessitent l'emploi d'un matériel coûteux dont nous ne disposons pas dans notre laboratoire.

Nous avons pensé que des méthodes plus anciennes et plus laborieuses, mais aussi exactes, pourraient nous permettre, pour un début de recherches, de nous tirer d'affaire.

Nous avons essayé deux procédés. L'un dans lequel la matière organique est détruite par voie humide, l'autre dans lequel elle est détruite par voie sèche.

La première a été indiquée en 1912 pour doser le soufre total contenu dans le produit pharmaceutique dit « ichtyol » ou sulfo-ichtyolate d'ammoniaque. Ce produit s'obtient en faisant agir l'acide sulfurique sur l'ichtyol brut, substance qui provient de la distillation sèche de certains schistes bitumeux. C'est en quelque manière un dérivé du pétrole de schistes.

Ce procédé de dosage indiqué en 1912 par deux chimistes allemands (2) a été officiellement adopté en 1926 par la pharmacopée française. On traite à trois reprises successives dans une capsule de porcelaine 0,50 g. d'ichtyol par 10 cm³ d'acide nitrique. On fait suivre, à chaque fois, d'une évaporation au bain-marie. On triture finalement le résidu avec un mélange de quatre parties de carbonate de soude pur et de trois parties de nitrate de potasse pur. Le mélange obtenu est introduit dans un creuset de nickel que l'on chauffe doucement d'abord, pour le porter progressivement au rouge.

La masse fondue contient tout le soufre de la prise d'essai à l'état de sulfates alcalins. Le produit est dissout dans l'eau distillée bouillante. Dans le liquide filtré et acidulé par l'acide chlorhydrique on précipite l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryum par la méthode habituelle.

Ce procédé est précis et très recommandable. Appliqué à une huile minérale riche en soufre provenant d'un pétrole du Vénézuéla qui en contenait 1,90 g. (1), il nous a donné 1,88 g. Malheureusement il présente l'inconvénient d'être fort long.

Aussi nous avons essayé le procédé de destruction par voie sèche du à Eschka et Rotbe (3). Ce procédé est signalé dans divers ouvrages classiques (4) comme permettant d'obtenir des résultats satisfaisants ; on le désigne même comme procédé de choix pour la détermination du soufre dans les charbons ; il est déclaré également applicable aux huiles minérales de graissage. Le matériel nécessaire est très simple. Le principe de la méthode est le suivant :

(2) BECKURTS et FRERICHs, *Arch. Pharm.*, 1912, 250, 484.

(3) ESCHKA et ROTHE, *Oesterreich, Z. Berg. Hüttenwesen.*, 1874, 22, 111 ; et *Chem. Centralblatt*, 3^e Folge, 1874, 5, 301.

(4) HOLDE, *Huiles et graisses minérales végétales animales*. Traduit de la 6^e édition allemande Béranger, Paris, 1929, p. 91.

La substance à analyser est intimement mêlée avec un mélange alcalin composé de deux parties de magnésie calcinée pour une partie de carbonate de soude desséché (réactifs exempts de sulfate). On incinère lentement dans un creuset de platine ou de nickel. Le soufre organique passe à l'état de sulfure ; dans le cas de composé oxygéné, il se forme aussi une petite quantité de sulfites et d'hyposulfites. Après refroidissement, le produit de la calcination est transvasé avec précaution dans un becher. On ajoute de l'eau distillée chaude puis on fait passer le soufre des sulfures (et autres produits sulfurés) à l'état de sulfate en oxydant au moyen d'eau de brome et d'acide chlorhydrique. Après filtration on précipite les sulfates à l'état de sulfate de baryum.

Cette méthode appliquée à l'huile minérale du Vénézuéla contenant $\text{SO}/0 = 1,90$ g. a donné le résultat $\text{SO}/0 = 1,05$ g.

Tel que nous l'avons appliqué le procédé entraîne des pertes importantes. Nous avons tenté de l'améliorer en modifiant le mode opératoire.

Nous avons d'abord employé deux creusets emboîtés l'un dans l'autre afin d'obliger les gaz de pyrolyse contenant du soufre à faire un plus long parcours à travers la substance alcaline portée au rouge. Ce dispositif fut calqué sur celui qu'à indiqué Piria pour le dosage des halogènes ; méthode qui nous était devenue très familière à la suite d'une étude sur l'huile de vaseline chlorée et bromée qui a nécessité de très nombreuses déterminations quantitatives de chlore ou de brome (5).

Le résultat obtenu ne fut pas encore satisfaisant $\text{SO}/0 = 1,46$ au lieu de 1,90. Pour l'améliorer encore nous avons employé trois creusets emboîtés les uns dans les autres. Ce tour de main nous a permis d'obtenir des résultats exacts ; toutefois il convient pour aboutir d'observer certaines précautions qui sont :

1° Porter le creuset extérieur au rouge presque dès le début de l'opération en chauffant, non pas au four à moufle, mais au moyen d'un bec Berzélius (bec à flamme circulaire) dont l'action permet de propager l'élévation de température en allant de la périphérie vers le centre ;

2° La masse retirée du système de creusets emboîtés doit être laissée plusieurs heures en contact avec le mélange eau de brome acide chlorhydrique dilué.

En opérant de la sorte nous avons obtenu des résultats comparables à ceux qu'avaient fournis la méthode au tube à combustion de Grote où la méthode d'oxydation par vole humide de Beckurts et Frerichs (voir page).

Nous avons obtenu pour l'huile Vénézuéla titrant $\text{SO}/0 = 1,90$, 1,90 et 1,92.

Nous ajouterons toutefois que nous avons fait des essais de dosage de soufre dans un résidu de cracking provenant d'un pétrole de l'Irak et destiné à être employé comme combustible. Ce produit contenait une quantité très élevée de soufre $\text{SO}/0 = 3,30$

(5) Voir Em. André et Alex MAUREL, *Ann. Off. nat. Comb. liq.*, 40^e année, 1935, p. 811-812.

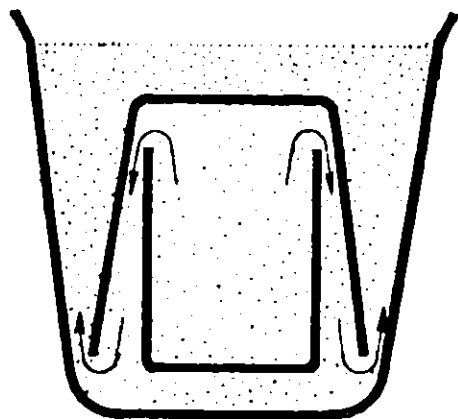
(détermination faite au tube de Grote). La méthode Eschka-Rothe modifiée nous a donné des résultats très voisins $S O_2 = 3,20$, mais nous avons constaté, après deux ou trois opérations, que les creusets de platine étaient corrodés. Ce fâcheux contretemps fut-il causé par la teneur élevée en soufre ou par la nature particulière des composés contenus dans le produit? Nous ne pouvons pas, pour l'instant, répondre à cette question.

La méthode, applicable aux huiles minérales lubrifiantes qui ne contiennent en général que peu de soufre, ne conviendrait pas pour l'analyse des résidus de cracking riches en cet élément, sans que de nouvelles recherches soient faites en vue d'éviter l'inconvénient que nous venons de signaler (6).

Quoiqu'il en soit nous avons opéré de la façon suivante :

Dans un petit creuset en platine dont le fond a été rempli du mélange Eschka : magnésie calcinée lourde 2 parties, carbonate de soude desséché 1 partie. On pèse exactement environ 1 g. d'huile minérale préalablement desséchée. On recouvre ensuite du même mélange en tassant progressivement. L'huile est rapidement absorbée.

On renverse alors le premier creuset dans un second de dimension un peu plus grande au fond duquel on avait introduit une petite quantité du mélange alcalin. On finit de remplir et on retrouve l'ensemble des deux creusets dans un troisième de taille plus grande que l'on remplit à son tour du même mélange. On termine en recouvrant d'une mince couche de magnésie calcinée. On porte alors sur un bec Berzélius. On chauffe assez rapidement dès le début. L'attaque dure environ une heure et demie ; lorsqu'elle a terminée toute la masse doit être devenue blanche. Après refroidissement, les creusets placés dans une becher sont débottés. On les retire chacun avec une pince et on les lave avec un jet d'eau distillée bouillante.



On ajoute alors de l'eau de brome jusqu'à teinte jaune puis de l'acide chlorhydrique pur du commerce, par petites quantités à la fois, jusqu'à dissolution de la masse. Il se dégage du gaz carbo-

(6) D'après des expériences en cours, l'addition d'un peu de nitrate de magnésium au mélange $CO_2Na.MgO$ permettra probablement de résoudre la difficulté.

nique; l'opération doit-être conduite lentement en recouvrant la becher d'un verre de montre. On fait bouillir légèrement pour faire passer tous les composés sulfurés à l'état de sulfates et on laisse reposer quelques heures. On achève de chasser le ~~naphte~~ et le gaz carbonique par ébullition douce en prenant toujours la précaution de recouvrir d'un verre de montre.

Les sulfates sont précipités par addition d'une solution de chlorure de baryum à 10 0/0. Le sulfate de baryum est recueilli, lavé, séché et pesé (7).

Lorsque nous avons eu en main un procédé de dosage du soufre simple et relativement rapide, nous avons entrepris d'extraire de l'huile roumaine RRO une petite quantité de produits sulfurés de haute densité pour en ébaucher l'étude.

Au cours de l'expérience qui nous avait permis de comparer les propriétés dissolvantes de l'alcool et de l'acétone vis-à-vis de cette huile nous avons reconnu :

1° Que l'alcool nous avait permis d'obtenir d'emblée un premier extrait de densité élevée ($D_{15} = 1,014$), mais d'un poids relativement faible 22 g., en partant de 467 g. d'huile; soit moins de 5 0/0 (4,7 0/0);

2° Que l'acétone avait fournit un premier extrait moins dense sans doute ($D_{15} = 0,989$) mais beaucoup plus abondant; 100 g. à partir de 467 g. d'huile soit une proportion de 21,4 0/0.

Nous avons pensé qu'on pourrait tirer avantageusement parti de l'emploi successif de chacun de ces solvants. L'acétone utilisée en premier lieu comme solvant de dégrossissage donnerait un ou deux extraits auxquels on pourrait appliquer l'alcool éthylique pour en retirer des produits de densité élevée.

Voici comment nous avons procédé :

1° *Extraction par l'acétone.*

Nous sommes partis d'une quantité relativement importante d'huile (3 litres) qui ont été agités avec 4 litres 800 d'acétone.

Après repos et décantation, nous avons obtenu un premier extrait acétonique pesant 576 g. et de densité $D_{15} = 0,980$. Nous l'appelons extrait acétonique A.

La phase inférieure a été agitée à son tour avec 3,600 l d'acétone. L'huile restée non dissoute après ce deuxième traitement a été mise à part en vue de l'utiliser comme matière première pour l'extraction de carbures actifs. La phase acétonique a été distillée; mais nous avons au cours de cette distillation séparé en deux fractions les substances dissoutes en faisant usage du tour de main suivant :

Nous avons arrêté la distillation lorsque 1100 cm³ d'acétone eurent passé. Par refroidissement une certaine quantité d'huile (180 cm³) s'est séparée par précipitation au fond du ballon. Nous avons décanté les deux liquides et terminé la distillation de la

(7) Ce procédé a été exposé devant la Société de pharmacie de Paris la séance de juillet 1935. Voir *J. Pharm. Chim.* (8), 1935, 22, 174.

phase acétonique. Nous en avons retiré 298 g. de matières qui étaient restées en dissolution.

Pour continuer la concentration des produits denses, nous avons agité ces 298 g. représentant le second extrait acétonique avec 500 g. d'acétone. La distillation de la phase supérieure fournit une fraction pesant 200 g. et dont la densité était $D_{15} = 0,9765$.

2° Extraction par l'alcool éthylique.

La dissolution sélective au moyen de l'acétone nous avait fourni deux fractions de substances solubles dans ce véhicule :

Le premier extrait (extrait A) pesait 576 g. $D_{15} = 0,9796$.

Un second extrait (extrait Ba₂) pesant 200 g. $D_{15} = 0,9765$.

Nous avons réuni ces deux extraits pesant ensemble 776 g. et nous les avons agités avec 4 litres d'alcool éthylique. Il s'est formé une émulsion assez stable qui s'est cependant résolue en deux phases après quelques heures de repos.

La phase supérieure a été distillée en mettant à profit le tour de main indiqué plus haut au sujet du deuxième extrait acétonique. Nous avons donc interrompu la distillation vers son milieu pour nous permettre de séparer la partie qui s'est déposée par refroidissement. Nous l'appelons extrait alcoolique Ab, elle pèse 68 g.

Nous avons ensuite achevé de distiller le liquide alcoolique qui a laissé une fraction pesant 84 g. que nous appelons extrait alcoolique Aa.

Nous avons poursuivi l'action de l'alcool à 95° sur la partie de 776 g. de matière initiale qui avait résisté au premier épuisement. Nous ne croyons pas devoir insister plus longuement sur la technique suivie ; elle vient d'être exposée avec suffisamment de détails pour nous permettre de résumer sous forme de tableau les résultats que nous avons obtenus :

Extraction par l'alcool éthylique de 776 g. de matières extraites par l'acétone en partant de 3 litres d'huile minérale lubrifiante roumaine dite « RRO ».

			Poids g.	Densité D_{15}
1 ^{er} traitement. Extrait.....	A	Aa	84	1,020
		Ab	68	1,006
2 ^e — — — — —	B	Ba	82	1,007
		Bb	58	0,997
3 ^e — — — — —	C		98	0,999
4 ^e — — — — —	D		87	0,989
5 ^e — — — — —	E		70	0,992
6 ^e — — — — —	F		55	0,967
Résidu insoluble. Fraction..	Z		150	0,932

Nous n'avons pas poussé plus avant la séparation par dissolution sélective au moyen de l'alcool éthylique nous réservant d'entreprendre par la suite une étude plus approfondie sur l'analyse immédiate des huiles minérales par l'emploi des dissolvants.

Extraction par l'alcool méthylique.

Le but du présent travail étant d'indiquer le parti que l'on peut tirer de la méthode de dissolution sélective pour concentrer les

composés sulfurés contenus dans les huiles minérales, nous nous sommes contentés de fractionner par l'alcool méthylique l'extrait alcoolique Aa pesant 84 g.

Nous l'avons épuisé à dix reprises consécutives par l'alcool méthylique employant le dissolvant d'abord en faible quantité (volume à volume) puis en quantités croissantes à mesure que disparaissaient les matériaux les plus solubles.

La marche et les résultats de l'opération sont indiqués dans le tableau suivant :

Épuisement par l'alcool méthylique de l'extrait alcoolique Aa extrait des substances les plus solubles dans l'acétone contenues dans l'huile de graissage roumaine RRO.

Traitement	Quantités de matières employées		Après repos. Vol. de la phase inférieure	Fractions extraites par distillation de la liqueur méthylique surnageante		
	Alcool méthylique cm ³	Huile cm ³		Poids g.	Densité D ₁₅	Quantité de matières dissoutes dans 100 cm ³ de solution
1	84	84	85	9	1050	10,1
2	85	85	74	8	1038	8,3
3	74	74	67	6	1038	7,4
4	100	67	60	6	1032	6
5	150	60	51	6	1032	4
6	150	51	40	5,5	1028	3,6
7	180	40	32	6	1023	8,3
9	200	32	25	6	1020	3,0
9	220	25	21	5	1012	2,27
10	450	21	10	9	1009	2,0
Résidu		10		9	0,974	

Nous avons ensuite procédé à l'analyse par combustion des petites fractions en lesquelles l'extrait alcoolique Aa avait été scindé par l'action de l'alcool méthylique. Nous avons dosé le soufre dans les trois premières et nous avons déterminé leur poids moléculaire moyen par cryoscopie dans le camphre.

Nous avons fait figurer dans le tableau suivant les résultats que nous ont fournis ces diverses déterminations.

Composition centésimale et poids moléculaire moyen des extraits méthyliques-1, 2, 3 et 10 figurant dans le tableau précédent.

Extraits	H	C	O	S	Poids moléc. moyen
1	7,51	87,06	3,9	1,52	266
2	8,30	88,29	2,25	1,13	267
3	7,96	88,79	2,2	1,05	258
10	9,43	90,65	0	Traces	296
Résidu	10,07	89,72	0	0	"

Résumé et conclusions.

L'essai d'analyse immédiate d'une huile minérale roumaine dite « RRO » entrepris dans le but d'extraire les carbures d'hydrogènes actifs auxquels cette huile paraît devoir la propriété de dévier A

droite le plan de la lumière polarisée ($P_0 = 2^\circ, 20'$) nous a permis d'établir qu'il est possible de concentrer dans les fractions de cette huile qui sont les plus solubles dans l'acétone, dans l'alcool éthylique et dans l'alcool méthylique, un mélange de composés de poids moléculaire relativement bas caractérisés par une densité élevée (1050 à 1032). Leur analyse élémentaire a permis d'établir qu'ils contiennent du carbone, de l'hydrogène, du soufre et de l'oxygène. Il n'est pas possible, pour l'instant, d'affirmer que l'on a affaire à des composés quaternaires ou à un mélange de composés ternaires contenant C, H, et S et C, H, et O.

Au reste ces deux hypothèses ne s'excluent nullement l'une l'autre.

Enfin, nous avons établi que ces composés sont associés à des carbures d'hydrogène de condensation relativement basse (C_{20} à C_{22}) assez pauvres en hydrogène et de densité supérieure à celle de l'eau.

(Paris — Hospice de la Salpêtrière — Laboratoire
du Pharmacien-chef.)
(Travail subventionné par l'Office national
des Combustibles liquides.)

N° 137. — Note de laboratoire. Elimination des taches d'acide picrique sur la peau; par J. F. DURAND.

(27.4.1938.)

Les chimistes qui ont à manipuler de l'acide picrique ou d'autres nitrophénols connaissent le désagrément des taches que ces corps produisent sur les mains de l'opérateur.

Ces taches, il est vrai, sont presque invisibles à la lumière artificielle; mais à la lumière du jour elles tranchent violemment en jaune sur le ton naturel de la peau. Comme il s'agit d'une véritable *teinture* — l'acide picrique ne teignant d'ailleurs que les fibres animales — la disparition spontanée de la coloration peut prendre de quelques jours à deux semaines, suivant l'intensité de celle-ci.

Divers moyens ont été proposés pour l'élimination de ces taches (eau de Javel; chlorure de chaux; permanganate, puis bisulfite; carbonate de lithium; solvants; etc.); mais aucun, semble-t-il, ne donne réellement satisfaction.

Une observation accidentelle me permet de préconiser, comme aussi simple qu'efficace, le procédé *mécanique* suivant, que je crois nouveau.

A l'aide d'un pinceau on étend sur la partie souillée — un doigt, par exemple — une couche de collodion. Au bout de dix minutes environ on détache avec précaution, en se servant d'une lame de canif, la pellicule de « nitrocellulose » qui adhère à la peau. Il suffit, en général, d'attaquer la pellicule par un de ses bords; on se sert ensuite de l'autre main pour en enlever de larges lambeaux. La pellicule, en se détachant, entraîne une *très légère* épaisseur d'épiderme, qui porte, admirablement dessinées, les empreintes

digitales, et le doigt apparaît absolument net, la pellicule renfermant tout le colorant.

Au cas où quelques parcelles de collodion se détacheraient difficilement (surtout autour des ongles, pour lesquels le procédé réussit également), on terminerait le nettoyage par un lavage à l'acétone.

Si la tache était profonde et qu'elle persiste en partie, on l'éliminerait complètement en répétant l'opération le lendemain, ce qui ne présente aucun inconvénient.

La méthode peut évidemment s'appliquer aux taches laissées par d'autres substances.

N° 138. — Régulateur de température à cellule photoélectrique ; par MM. A. GROSS et M. BASSIÈRE.

(11.5.1938.)

Le régulateur de température décrit ci-dessous permet de régler automatiquement avec une précision de $\pm 0,5^\circ \text{C.}$ la température d'un four électrique quelconque entre 200°C. et 1.200°C. environ. Il se compose principalement d'un couple thermoélectrique commandant une cellule photoélectrique par l'intermédiaire d'un galvanomètre, la cellule opère directement sans amplificateur, le premier de deux relais placés en série, le deuxième muni d'un basculeur à mercure peut établir ou couper une intensité maximum de 10 ampères sous 110 volts dans un circuit de four électrique, ce qui permet le réglage de sa température.

Il est particulièrement utile au Laboratoire de Chimie d'avoir la possibilité de régler d'une façon précise et quasi automatique la température d'une enceinte représentée par l'intérieur d'un four électrique quelconque dans un domaine s'étendant de 200°C. à 1.200°C. environ. C'est ce que nous avons cherché à réaliser de façon pratique dans ce montage.

Principe. — L'élément sensible du régulateur de température est le couple Platine-Platine Rhodié (C_1) (voir *fig. 1*) utilisé ordinairement pour la mesure des températures. Ce couple est mis en opposition avec un second couple identique (C_2) dont la soudure considérée comme soudure froide de référence est placée dans un thermostat (T) dont le réglage est effectué par un thermomètre à contacts opérant un relais (R_3) établissant ou coupant le courant dans son enroulement.

Le couple (C_1) est placé avec une résistance (R_1) dans le circuit d'un galvanomètre à pivot (G) présentant les particularités suivantes :

1° Le cadran est percé d'une ouverture de 10 mm. de diamètre située au milieu de la graduation ;

2° Son aiguille est munie à son extrémité d'une très mince feuille d'aluminium pouvant obturer complètement l'ouverture précédente.

3° Une butée empêche l'aiguille de se déplacer d'un côté de sa position moyenne ;

4° Dans le boîtier une cellule photoélectrique est placée horizontalement sur le fond et centrée sur l'ouverture du cadran.

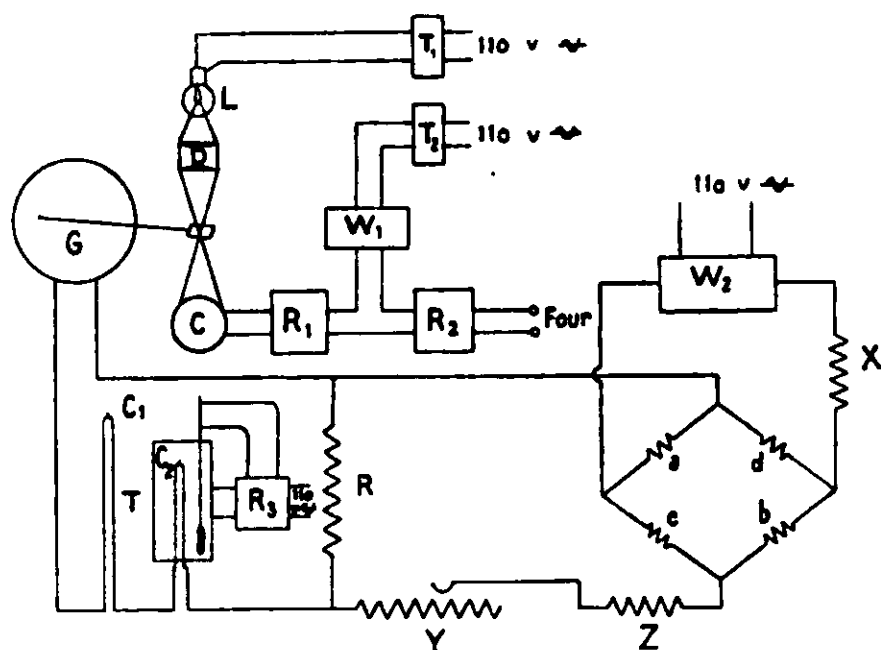


Fig. 1

L, lampe de projection.
 D, condenseur.
 T₁, T₂, transformateurs.
 W₁, W₂, redresseurs.
 G, galvanomètre Brion-Leroux.
 R₁, R₂, Relais Servo-Contact.
 R₃, relais L. M. T. avec basculeur à mercure S. E. R. P. I..
 C, cellule L. M. T..
 Y, boîtes de résistance Assopreci au 1/1000
 a, b, lampes carbone 5 bougies.
 c, d, X, Z, R, résistances bobinées.
 C₁, C₂, couples Platine-Platine rhodé.
 T, thermostat.

Ainsi la cellule photoélectrique reçoit ou non le faisceau de lumière provenant du filament d'une lampe électrique de projection (L) située au-dessus du galvanomètre et dont un condenseur (D) forme l'image sur la feuille d'aluminium. Lorsque l'ouverture est découverte la cellule opère directement le relais (R₁) qui lui-même opère le relais (R₂) placé dans le circuit de chauffage du four électrique et est muni d'un basculeur à mercure pouvant couper une intensité de 10 ampères maximum sous 110 volts. Au contraire, l'ouverture étant cachée le relais (R₂) n'est pas opéré.

Suivant la position de l'aiguille du galvanomètre un courant servant directement ou indirectement au chauffage du four peut être établi ou interrompu.

Si, on introduit aux bornes de (R) une tension rigoureusement constante et égale à la f. é. m. du couple correspondant à une température donnée, l'aiguille déviante faiblement et périodiquement autour de sa position de zéro. Il y a réglage de température. La tension constante introduite aux bornes de (R) est produite de la façon suivante :

D'après Vernotte (*C. R.*, 1926, 183, 347) on constitue un circuit

ABCD (*fig. 2*) dont les résistances sont égales deux à deux, soient r et p leurs valeurs, ce circuit est alimenté en courant continu entre

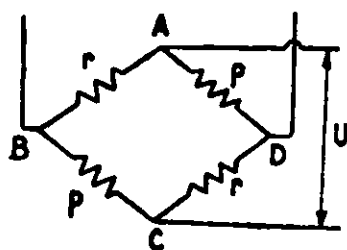


Fig. 2

les points B et D. Soit U la tension entre les points A et C bornes du circuit d'utilisation, on a :

$$U = rI - pI$$

I étant l'intensité de courant dans chaque branche du circuit.

$$dU = r dI - p dI - I dp$$

$$\frac{dU}{dI} = r - p - I \frac{dp}{dI}$$

Exprimons dans cette relation la constance de U par rapport à I .

$$r - p - I \frac{dp}{dI} = 0$$

$$I \frac{dp}{dI} = r - p \quad (1)$$

Nous avons remplacé les résistances métalliques p utilisées par Vernotte par des lampes à filament de carbone 5 bougies qui remplissent la condition (1) avec un courant I de l'ordre de 0,020 ampère, et qui ont ici l'avantage d'avoir un rapport $\frac{dp}{dI}$ plus grand.

La tension U dont on dispose entre les points A et C est :

$$U = I_2 \frac{dp}{dI}$$

C'est cette tension qui sert à faire varier celle aux bornes de R selon la température cherchée, à l'aide des boîtes de résistance de précision (Y) (*fig. 1*).

Finalement nous avons un relais (R_2) capable de couper un courant relativement important dans l'enroulement du four pour en régler la température. En réalité ce relais n'est pas placé directement en série avec l'enroulement du four car le réglage du courant par tout ou rien conduit à des périodes de chauffage et de refroidissement trop courtes, très inégales et par suite à des variations de température trop grandes. On l'introduit dans un circuit placé en dérivation sur l'enroulement du four faisant ainsi varier le courant dans celui-ci entre deux valeurs qui doivent encadrer celle correspondant exactement à la température désirée dans le four.

Précision. — La précision obtenue dépend de plusieurs facteurs :

1° Le pins important est la distance de la soudure chaude du couple à l'enroulement chauffant, il y a intérêt à ce que cette distance soit aussi faible que possible afin que le couple suive le plus fidèlement possible les variations de température de l'enroulement ;

2° La précision dépend de la sensibilité du galvanomètre, en effet le déplacement de l'aiguille du galvanomètre entre les positions correspondant à la coupure et au rétablissement du courant dans les relais est d'environ 1 mm. (largeur de l'image du filament sur la feuille d'aluminium), c'est une déviation de cet ordre de grandeur qui doit correspondre à la variation de f. é. m. du couple pour la variation de température maximum admise.

Avec un couple Platine-Platine Rhodié 1 degré centigrade correspond à environ 10^{-5} volt par millimètre de déviation de l'aiguille.

3° La précision dépend de la valeur du courant dans le circuit auxiliaire, c'est-à-dire du rapport du courant dans l'enroulement du four pendant le temps de refroidissement à celui pendant le temps de chauffage. Il y a évidemment intérêt à encadrer de façon aussi serrée que possible la valeur du courant correspondant exactement à la température voulue dans le four pour rendre les temps de chauffage et de refroidissement aussi longs et aussi égaux que possible afin d'obtenir une variation de la température à amplitude et fréquence très faibles. Idéalement ce rapport tendrait vers un pour une précision infinie, ce cas supposant d'ailleurs une constance absolue de la tension du secteur de distribution. En réalité les variations de tension que présentent journellement ces secteurs exigent que ce rapport soit sensiblement plus faible et en pratique la valeur 0.8 correspondant à une variation d'intensité de $1/5$ est suffisante pour avoir un bon fonctionnement du régulateur.

Précision obtenue. — En tenant compte de ce qui précède on arrive très facilement à régler une température quelconque entre 200°C. et 1.200°C. à $\pm 0,5^{\circ}\text{C.}$ près ce qui est largement suffisant dans beaucoup de cas.

Etalonnage de l'appareil. — On procède comme avec un couple ordinaire on lit la valeur des résistances (Y) ce qui permet de tracer la courbe des températures en fonction des résistances avec un certain nombre de points de fusion bien déterminés.

(Faculté des Sciences. Laboratoire de Chimie Minérale, Paris.)

BIBLIOGRAPHIE

Systematic organic chemistry : Modern methods of preparation and estimation ; par W. M. CUMMING, I. V. HOPPER et T. S. WHEELER, 3^e édit. 1937, Constable and Co Ltd, Londres, 25 sh.

Sur les 547 pages de cet ouvrage, environ 400 contiennent un nombre assez considérable de préparations de corps organiques,

soit 492; pour chacune d'elles, le rendement est indiqué, ainsi que les caractères essentiels de pureté du corps obtenu et les principales références bibliographiques, celles-ci comportant même des brevets, et renvoyant, le cas échéant, à « Organic Syntheses », dont il est bon de rappeler que nous avons une excellente traduction française des dix premiers volumes.

La classification systématique des réactions des deux précédentes éditions de 1923 et de 1931 a été maintenue : liaison du carbone à lui-même, puis aux autres éléments organogènes. ensuite la liaison de l'hydrogène à l'azote, et enfin de l'azote à lui-même; divers chapitres traitent des matières colorantes, des médicaments de synthèse, des préparations électrolytiques, des produits issus de sources naturelles, de problèmes stéréochimiques, etc... Pratiquement, chaque type de réaction est illustré par au moins une préparation : ainsi conçu, ce livre est un heureux complément aux cours théoriques de chimie organique et le sommaire très détaillé, placé en tête de l'ouvrage, permet aisément de trouver le type de réaction recherché. Mentionnons aussi l'introduction et le chapitre sur l'appareillage et les méthodes de l'organicien, soit les 50 premières pages, bourrées de détails pratiques, de judicieux conseils, que tout apprenti chercheur lira avec profit dès son entrée au laboratoire.

Dans cette nouvelle édition, la partie relative à l'analyse organique (186 pages) a été complètement remaniée. Les auteurs n'ont pas écarté les macro-méthodes, mais ils ont introduit les micro et les semimicro-dosages; ces derniers, les plus accessibles à l'étudiant moyen, ont été particulièrement développés; ils sont de plus une excellente introduction à la microtechnique.

En somme, ce guide de laboratoire, bien présenté, très complet sous un volume restreint, servira utilement ceux qui désirent acquérir une bonne technique de la chimie organique. R. D.

ERRATA

Mémoire N° 78. *Bull.* 1938, 5, 606, Paul RÉMY-GENNETÉ

Dans le titre, au lieu de : Mg^{--} lire : Mg^{++}

page 667, 22^e ligne, après Bellier, ajouter : Denigès (27).

page 667, 25^e ligne, lire : Denigès (*loc. cit.*) et Lucas (10) l'ont employée.

page 667, note du bas de la page, ajouter : voir aussi Denigès (27).

page 675, après (26) Schwicker, ajouter (27) Denigès. *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux* 1906 p. 225 et *C. R.* 1922, 175, 1206.

Mémoire P. RUMPF, N° 91. Juin 1938.

page 874 lire : *Ann. Chim.* (11), 1935, 3, 390, au lieu de : 1, p. 390.

page 875 lire : sulfo éthylé, au lieu de : solfoéthylé.

page 882 ligne 17 lire : voir page 878.

page 884 bas de la page lire : voir page 880.

LE PRINCIPE DE LA MIGRATION DE L'HYDROGÈNE

Conférence faite devant la Société Chimique de France,
à l'Assemblée Annuelle le 8 Juin 1938,

par M. le Professeur H. WIELAND,

Prix Nobel.

Mesdames, Messieurs.

C'est pour moi un vif besoin de vous dire combien je suis sensible au grand honneur et à la distinction d'être invité à vous faire une conférence, ici, à Paris, berceau et bastion de notre science. Ce sentiment, et la très agréable perspective de passer quelques jours avec mes collègues de France, m'ont fait accepter avec le plus grand plaisir cette invitation, pour laquelle je voudrais exprimer au Conseil de la Société Chimique de France ma sincère reconnaissance.

Si j'ose parler en français, je le fais sous la protection de votre hospitalité et de votre indulgence proverbiales, et je dois solliciter surtout cette dernière.

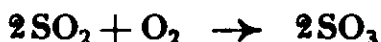
LE PRINCIPE DE LA MIGRATION DE L'HYDROGÈNE.

Mon exposé sera une brève revue d'une partie de travaux qui m'occupent depuis déjà plus d'un quart de siècle. Ce domaine d'étude a suscité entre temps l'intérêt d'un grand nombre de collègues distingués.

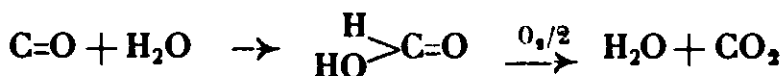
Si l'on comprend l'idée de l'oxydation dans son sens primitif d'apport d'oxygène, on constate que seulement un nombre relativement faible de réactions correspond à cette définition. Il s'agit dans ce cas des processus élémentaires d'oxydation de la chimie inorganique, qui conduisent à la formation des oxydes et hydroxydes des éléments, métalloïdes ou métaux. Mais déjà lorsque nous sommes en présence de combinaisons d'un ordre un peu plus élevé, qui peuvent passer à un état d'oxydation supérieure en fixant de l'oxygène, le mécanisme de la réaction devient moins clair. Ainsi, par exemple, la simple réaction de combustion de l'oxyde de carbone en acide carbonique semble se produire conformément à la réaction :



donc à la manière d'une oxydation pure ; de même une équation analogue paraît valable pour le mécanisme de la préparation de l'acide sulfurique par le procédé de contact :

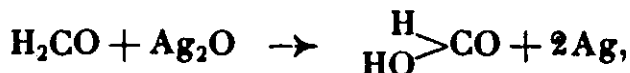


Le fait que ces deux réactions ne se produisent point dans un mélange gazeux absolument sec, mais qu'elles ont lieu en présence de traces d'eau, a attiré l'attention sur le problème suivant : quel est le rôle de l'eau dans ces réactions ? L'étude expérimentale de cette question a montré qu'il est très vraisemblable que l'eau se fixe tout d'abord sur CO ou SO₂ en formant de l'acide formique ou de l'acide sulfureux. C'est seulement alors que l'oxydant peut entrer en fonction en fixant les deux atomes d'hydrogène pour former une molécule d'eau et donner ainsi naissance aux deux oxydes supérieurs CO₂ et SO₃ :

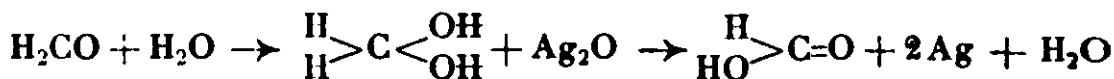


On voit donc que l'eau se trouve régénérée par l'oxydation, et on comprend que des quantités infimes suffisent pour que la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone se poursuive catalytiquement de proche en proche.

L'aldéhyde formique offre un autre exemple simple de réaction analogue, qui se prête également bien à la démonstration. Si l'on fait passer ce gaz sur de l'oxyde d'argent sec, aucune réaction ne se produit. En présence de traces d'eau, l'oxydation s'effectue immédiatement. Ceci signifie que là encore l'addition directe de l'oxygène est impossible, comme le voudrait la formule :



car l'oxydant ne peut agir sur l'hydrate de l'aldéhyde formique qu'en séparant sous forme d'eau deux atomes d'hydrogène, dont l'un appartient à un groupe OH :



Ces quelques exemples peuvent suffire pour démontrer que des réactions qui avaient antérieurement été considérées comme de véritables oxydations ne sont point caractérisées par une absorption d'oxygène, mais par un départ d'hydrogène provenant d'un hydrate préliminairement formé. Elles appartiennent au groupe de la déshydrogénation oxydante.

Nous avons fait dériver le principe de la migration de l'hydrogène, qui intervient ici sous sa forme la plus simple, de processus où l'oxydation n'est réelle qu'en apparence, pour porter en pleine lumière les différences qui opposent ces deux formes fondamentales de l'oxydation.

Le principe, que j'ai l'honneur d'exposer devant vous, gagne en intérêt lorsque l'hydrogène perdu par la substance, au lieu de donner naissance à de l'eau, donne naissance aux produits d'hydrogénation d'accepteurs d'hydrogène autres que l'oxygène. Le vif intérêt que nous portons à l'oxygène moléculaire reste intact, si nous considérons de plus près la transformation qui se produit dans la première phase de cette réaction et qui va de pair avec la formation de peroxyde d'hydrogène. Ce premier produit de l'hydrogénation de la molécule d'oxygène doit se manifester dans toutes les autoxydations des déshydrogénations, c'est-à-dire dans toutes les réactions dans lesquelles l'oxygène élémentaire s'unit à de l'hydrogène provenant d'une substance quelconque. Et il dépend des conditions des différentes réactions de pouvoir ou non isoler le peroxyde d'hydrogène. J'aimerais vous entretenir tout d'abord de cette réaction de migration de l'hydrogène, étant donnée l'importance qu'il faut lui attribuer, et particulièrement en ce qui concerne les phénomènes de l'oxydation biologique. Nous désignerons commodément cette partie du domaine considéré, comme « migration aérobie de l'hydrogène », pour la distinguer clairement des phénomènes qui se passent de la participation de l'oxygène, que nous désignerons, dans la deuxième partie de notre exposé, sous le nom de migration de l'hydrogène, tout court, ou encore de « migration anaérobie de l'hydrogène ».

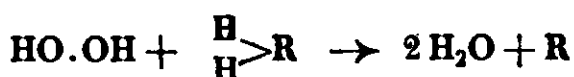
I. *La migration aérobie de l'hydrogène.*

Nous citerons seulement pour mémoire l'autoxydation de nombreux métaux (zinc, fer, cuivre, argent, or), qui se fait avec formation de peroxyde d'hydrogène, et lors de laquelle l'hydrogène de l'eau est accepté par l'oxygène en réaction couplée. Parmi les composés organiques, ce sont surtout les polyphénols, les diénols et les diamines aromatiques qui sont justiciables des processus de réaction ici traités. Il est peut-être intéressant, d'apprendre qu'il existe aux Etats-Unis un brevet de fabrication industrielle du peroxyde d'hydrogène par autoxydation de l'hydrazobenzène.

Tournons-nous maintenant vers le rôle que joue, dans la cellule vivante, le peroxyde d'hydrogène en tant que produit de la migration de l'hydrogène. D'après la théorie actuellement acceptée, probablement sans contestation, concernant le mécanisme de l'oxydation biologique, ce n'est pas l'oxygène moléculaire, mais l'hydrogène des substances à dégrader qui est activé, ou rendu réactif, par des enzymes spécifiques. Cette théorie explique l'existence préliminaire du peroxyde d'hydrogène. On ne peut l'isoler que là où des cellules ou des enzymes libérées ne contiennent pas de catalase ; enzyme qui décompose le peroxyde d'hydrogène et qui se trouve dans toutes les cellules aérobies. Personne, de nos jours, ne doute plus que la catalase a comme mission la destruction du produit primaire de la déshydrogénation aérobie : le peroxyde d'hydrogène ; ceci d'après la formule :



Du point de vue philogénétique, il est très impressionnant de voir comment la cellule aérobie, dans son développement vers la vie dans l'oxygène, s'est accommodée de la présence du peroxyde d'hydrogène, qui est inévitablement associé à ce mode de vie, et qui, à cause de sa grande activité chimique, est un poison pour la cellule aérobie. La plus simple méthode d'accommodation serait de rendre inoffensif le peroxyde d'hydrogène en l'hydrogénant en eau, d'après le même principe selon lequel l'eau se forme à partir des éléments,



Jusqu'ici, il n'a été possible que dans un seul cas de constater expérimentalement cette possibilité en tant que réaction biologique réelle. Une certaine espèce de bactéries acétiques, *Acetobacter peroxydans*, fait partie de ces rares cellules aérobies qui, malgré une consommation intense d'oxygène, ne contiennent point de catalase. Contrairement aux bactéries lactiques, qui ne sont que facultativement aérobies, elles ne forment pas de peroxyde d'hydrogène dans le métabolisme d'oxydation (par exemple dans la déshydrogénation de l'alcool éthylique), mais elles poussent l'hydrogénation de ce produit intermédiaire jusqu'à l'eau. Pour le moment, on ne saurait dire s'il s'agit d'une seule et même enzyme ou de plusieurs, à laquelle ou auxquelles l'oxygène moléculaire aussi bien que le peroxyde d'hydrogène servent d'accepteurs d'hydrogène.

Un groupe d'enzymes végétales depuis fort longtemps connues est exclusivement accordé sur le peroxyde d'hydrogène ; ce groupe, les peroxydases, accélèrent catalytiquement, par l'intermédiaire du peroxyde d'hydrogène, la déshydrogénation des polyphénols en quinones.

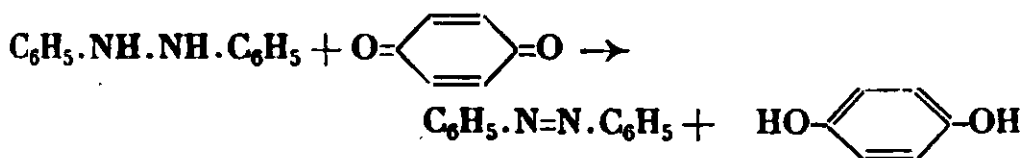
II. *La migration anaérobie de l'hydrogène.*

Les réactions qui interviennent dans ce domaine sont incomparablement plus variées que celles dont nous avons parlé jusqu'ici. On peut prendre pour base la possibilité qu'a l'hydrogène de migrer d'un composé AH ou AH₂ vers un composé B à condition que le potentiel d'hydrogénation soit suffisant. Malheureusement, ou plutôt heureusement, les conditions s'avèrent insuffisantes pour formuler quelque chose de précis sur l'entrée en scène d'une telle réaction. Je dis heureusement parce que nous sommes redevables à cette imprécision, qui est une rébellion de la cinétique contre la dictature thermodynamique, non seulement de l'existence de notre propre corps, de celle d'innombrables autres substances intéressantes, et de la chimie organique presque tout entière, mais aussi d'une foule de problèmes importants et non encore résolus.

C'est la mesure de l'énergie d'activation qui décide si une réaction se fait ou non suivant un schéma donné. Nous voyons que certaines de ces réactions évoluent spontanément, que d'autres réclament l'intervention d'un catalyseur, qui doit suppléer à l'énergie d'activation déficiente, et que beaucoup ne se produisent pas

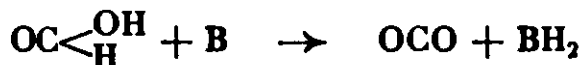
du tout parce que l'on n'a pas encore trouvé l'accélérateur qui leur conviendrait.

Parmi les cas peu fréquents de migration spontanée de l'hydrogène, je voudrais citer comme exemple la réaction entre l'hydrazobenzène et la quinone.



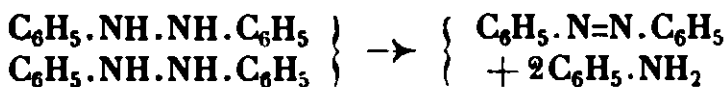
Le fait que l'affinité de l'hydrogène pour la quinone est plus grande que celle de l'hydrogène pour l'azobenzène, donc que l'hydrazobenzène est un agent d'hydrogénation plus énergique que l'hydroquinone, ne suffit nullement pour rendre possible la réaction. Car l'hydrazobenzène reste absolument indifférent vis-à-vis de la double liaison éthylénique qui possède une énergie d'hydrogénation seulement un peu plus faible que la quinone. Cette différence est uniquement attribuable à la différence des énergies d'activation des deux systèmes.

La grande majorité des réactions du domaine de la migration anaérobie de l'hydrogène nécessite l'intervention d'un catalyseur. Celui-ci est généralement un métal capable d'activer les molécules d'hydrogène, comme c'est le cas pour les métaux du groupe du platine ou le nickel, lequel est également capable d'exciter l'hydrogène lié et de provoquer sa migration. Si nous nous bornons ici aux réactions qui évoluent avec une vitesse mesurable aux températures mormaies, nous le faisons pour la raison que nous possédons, dans le cadre des migrations de l'hydrogène catalysées par les métaux du groupe du platine, en chimie organique, des réactions types, de caractère analogue aux processus biologiques qui sont des plus importants. Dans ces conditions de température, la puissance des catalyseurs métalliques n'est pas considérable. Seul l'hydrogène fixé de façon labile peut être cédé à un accepteur approprié, en sacrifiant un potentiel important. L'acide formique fournit l'exemple le plus simple d'une telle réaction. En présence de platine ou de palladium, l'acide formique peut céder son hydrogène à un grand nombre de systèmes non saturés et remplacer ainsi, en principe, l'hydrogène moléculaire suivant le schéma :

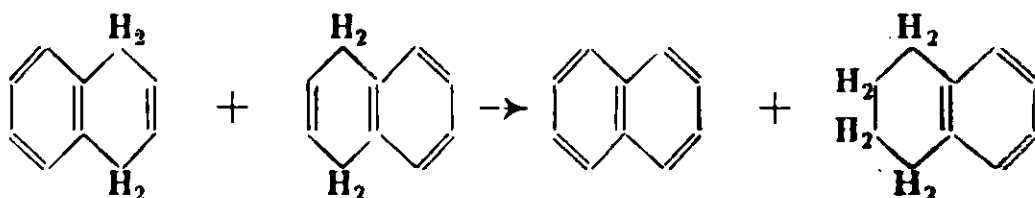


Ceci est compréhensible si l'on tient compte du fait que l'énergie de formation de l'acide formique à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène est très faible.

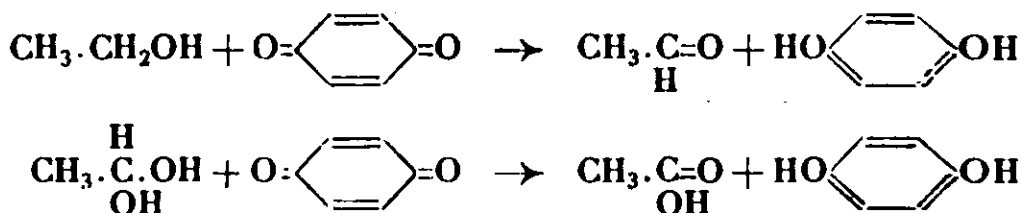
Sous l'action des mêmes catalyseurs, l'hydrazobenzène donne lieu à une migration intermoléculaire d'hydrogène. L'hydrogène d'une molécule est employé pour scinder une seconde molécule en aniline :



D'une manière analogue, le dihydronaphtalène donne naissance au naphthalène et à la tétraline :



Plus communes sont les réactions dans lesquelles interviennent, comme accepteurs d'hydrogène, des substances ayant un haut potentiel d'hydrogénation, comme la quinone et de nombreux composés quinoniques, des colorants comme le bleu de méthylène, etc. Avec ces substances, on réalise le transfert de l'hydrogène des alcools et des aldéhydes qui passent alors à l'état d'aldéhydes ou d'acides. La réaction fondamentale suivante :



d'intérêt biologique, a servi de modèle pour la théorie générale de la déshydrogénation et en a fourni les premiers arguments expérimentaux.

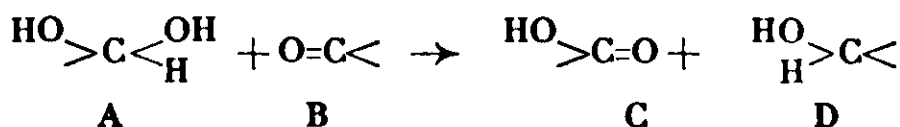
Nous citerons encore le fait qu'une autre migration d'hydrogène typique : la transformation d'un aldéhyde en acide et en alcool, est accélérée par le palladium.



Et ainsi, nous avons en principe épuisé les divers cas d'application de la migration d'hydrogène catalysée par les métaux. A propos de cette dernière réaction, désignée sous le nom de « dismutation », nous précisons en passant qu'elle concorde avec la réaction de Cannizzaro en ce qui concerne les produits linéaires, mais non pas en ce qui a trait au mécanisme.

Le transfert de l'hydrogène d'une chaîne saturée de carbure d'hydrogène avec formation d'une double liaison reste interdit aux catalyseurs inorganiques, quand il s'agit des températures jusqu'ici considérées. Le rôle important échu au principe de la migration de l'hydrogène dans la cellule vivante repose en grande partie sur le fait qu'on y trouve des catalyseurs capables de l'effectuer.

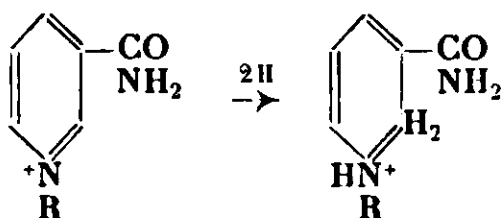
Nous arrivons ainsi à la migration enzymatique de l'hydrogène. La fermentation alcoolique en fournit l'exemple le plus simple. La transformation chimique de la substance s'effectue suivant le schéma fondamental de la déshydrogénation anaérobie :



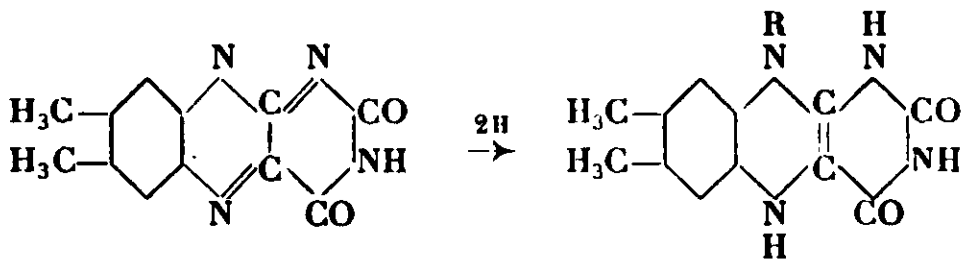
où nous désignerons par A le triosephosphate, par B l'acétaldéhyde, par C l'acide pyruvique et par D l'éthanol.

Le même principe est également valable pour le mécanisme de la formation de l'acide lactique à partir des hydrates de carbone, soit dans le métabolisme des bactéries, soit dans le muscle. Dans ce cas, B désignera l'acide pyruvique et D l'acide lactique.

Depuis quelques années seulement, on sait que le transfert de l'hydrogène dans la cellule en fermentation n'est pas aussi simple que l'exprime l'équation chimique, mais qu'un terme intermédiaire chimiquement bien défini s'intercale, qui n'est rien d'autre que le coferment de la fermentation, la codéhydrase I. Le composant le plus important de la codéhydrase, et qui nous intéresse particulièrement, est un dérivé quaternaire de l'amide de l'acide nicotinique. Tout l'hydrogène qui est transféré entre A et B dans l'équation précédente entre passagèrement en liaison chimique avec ce composant pour continuer, après ce stage, son action ultérieure :



R est le reste du *d*-ribose ; le groupement alcool primaire du sucre est estérifié par l'acide adénosine-diphosphorique. Si cette fonction est estérifiée par l'acide adénosine-triphosphorique, nous avons la codéhydrase II de la déshydrogénation aérobie, autrement dit celle de la respiration. Dans ce système, nous sommes en présence d'un nouvel échelon du transfert de l'hydrogène, faisant intervenir également un anneau hétérocyclique, qui représente le groupement fonctionnel de ce deuxième échelon intermédiaire et désigné sous le nom de flavinenzyme.

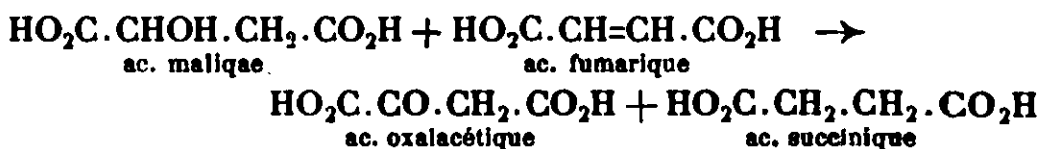


Le fait que l'hydrogène, véritable carburant de la cellule (Thunberg), dans son chemin emprunte des états intermédiaires, doit probablement être interprété comme un moyen de régler les échanges énergétiques dans la cellule aérobie. La connaissance générale de la déshydrogénation biologique a été considérablement élargie par l'étude

approfondie de ces processus. Il y a seize ans déjà que le principe de la « déshydrogénation par échelons » a été disé en tant que partie intégrante de la théorie.

La migration anaérobie de l'hydrogène du groupe $C \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ est, en outre, de grande importance comme phase, précédant la dégradation par oxydation des aldéhydes chez certains organismes. Ainsi par exemple, la levure est incapable de faire réagir directement l'oxygène sur l'acétaldéhyde. Une dismutation préalable en alcool et acide acétique est indispensable. La réaction aérobie s'effectue alors sur l'acide acétique (en passant par l'acide succinique), cependant que l'alcool est déshydrogéné en aldéhyde, qui à son tour se répartit en alcool et en acide. Il faut remarquer que des microorganismes spécifiquement aérobies n'ont plus besoin d'une action de dismutation de la part des enzymes. Il est vrai que les bactéries acétiques contiennent encore de la mutase, mais elles ont le pouvoir de déshydrogéner directement l'acétaldéhyde en acide acétique, et le *Bacterium Acetobacter peroxydans* est complètement exempt d'aldéhyde-mutase.

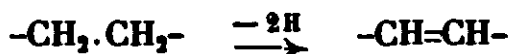
L'acide fumarique occupe, en tant qu'accepteur, une place saillante dans le mécanisme de la migration cellulaire de l'hydrogène. Ainsi par exemple, certaines bactéries de putréfaction qui croissent sur de la levure non stérile transforment, dans la proportion de 500/0, le fumarate qui leur est offert en succinate. Le phénomène s'explique par le fait que la fumarase, l'enzyme qui sert à catalyser la fixation de l'eau, transforme l'acide en question en acide malique qui est déshydrogéné en acide oxalacétique.



La décomposition carboxylique de l'acide oxalacétique provoque la combustion anaérobie en CO_2 de presque un quart du carbone présent dans l'acide fumarique employé. Le *Bacterium coli* fournit un argument encore plus frappant en faveur du fait que l'oxygène de l'acide carbonique — qui est le produit final de l'oxydation biologique des substances nutritives — ne provient pas de l'élément O_2 , mais de l'eau. H. A. Krebs a montré que cette bactérie, en présence de fumarate, a le pouvoir de dégrader le glucose en CO_2 et H_2O en l'absence d'air avec la même vitesse que si l'oxygène était présent. L'hydrogénation de l'acide fumarique correspond ici à celle de l'oxygène dans le processus aérobie. L'acide succinique représente ici, si l'on peut dire, l'« eau » de la réaction anaérobie. Dans la déshydrogénation biologique, Szent-Györgyi attribue, comme on sait, un rôle fondamental à la fonction de l'acide fumarique en tant qu'accepteur, lors de la migration biologique de l'hydrogène. Mais ceci est un problème que nous ne pouvons discuter ici.

Jusqu'ici nous avons exclusivement parlé du transfert de l'hydrogène provenant du groupe $>C \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$, tel qu'il peut, en principe, se

réaliser en présence de catalyseurs métalliques, et tel qu'il caractérise la dégradation aérobie et anaérobie des hydrates de carbone. Dans la cellule en fonction, toute modification chimique d'un système $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ a pour condition sine qua non, la possibilité d'un relâchement catalytique de l'hydrogène. L'expérience a démontré que l'attaque biologique des acides gras saturés débute par la réaction :



L'hydrogène arraché peut subir une migration anaérobie, en raison du fait que cette déshydrogénation, qui se produit sous l'influence de la déshydrase du foie, peut aussi avoir lieu en présence de colorants quinoniques. C'est encore la même chose pour le passage de l'acide succinique en acide fumarique, réaction enzymique sur laquelle on a reconnu pour la première fois le transfert de l'hydrogène provenant du système $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ à des accepteurs étrangers à la cellule.

La migration anaérobie de l'hydrogène, dans les limites où elle ne rentre pas dans le cycle de la dégradation oxydante, représente pour la cellule le moyen le plus efficace de nuancer, selon les besoins du moment, les degrés de déshydrogénation des substances confiées à son métabolisme, et d'entreprendre des transformations chimiques fondamentales. Ce sera principalement l'hydrogène du groupe $>\text{C} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ qui sera transmis à des combinaisons non saturées, et on peut dire avec vraisemblance, que la transformation physiologique de l'hydrate de carbone en graisse est le résultat d'une semblable migration d'hydrogène. D'après ce que nous savons aujourd'hui du rôle de ce phénomène biologique, il ne nous paraît pas trop audacieux d'interpréter la synthèse des acides gras supérieurs à partir d'hydrates de carbone, comme étant le résultat d'une hydrogénation corrélatrice de cette matière première, dans laquelle le composant qui fournit l'hydrogène est finalement déshydrogéné jusqu'à l'état d'acide carbonique. Nous établissons la formule pour le triose, ce qui nous donne à peu près l'équation :



et ainsi nous pouvons comprendre la formation de l'alcool de l'acide stéarique, qui se fait primitivement à partir de trois molécules de sucre, par condensation et élimination d'eau, sans que nous ayons connaissance du mécanisme intime du processus. L'alcool formé est alors déshydrogéné en acide.

La position de premier plan occupée par les hydrates de carbone dans le métabolisme des plantes et des animaux a pour base la migration de l'hydrogène telle que nous venons de la formuler pour la synthèse des acides gras. Cet hydrogène tiré du groupe $>\text{C} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ est sans doute le réactif grâce auquel la cellule végétale forme, suivant ses besoins, les substances élaborées par condensation de

matières premières simples ; grâce encore à ce réactif elle effectue les innombrables hydrogénations qui sont nécessaire à la production des substances mises en branle par son métabolisme ; les hydrocarbures, les huiles essentielles, les alcaloïdes, les stéroïdes et de nombreuses autres encore.

Votre grand compatriote Pasteur a désigné la fermentation comme étant la vie sans oxygène. Mais notre époque peut mettre à son actif ce grand progrès dans l'étude des phénomènes vitaux, d'avoir su reconnaître combien la vie sans oxygène est inséparable de la vie avec l'oxygène, et combien ces deux modes de vie concordent dans les principes de leurs moteurs chimiques.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 27 MAI 1938.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

ASSEMBLÉE ORDINAIRE.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés membres de la Société :

MM. BERGIER, GENET, SCHUMANN-LECLERC, JACOB, CONSTANS, PEDRON, CHIVOT et VIGNERON.

Sont présentés pour être nommés membres :

M. AUBRY (Jacques) étudiant. Ecolé supérieure des Industries chimiques, 1, rue Grandville, Nancy (Meurthe-et-Moselle), présenté par MM. TRAVERS et URION.

M. AGACHE (E.), 198, boulevard Pereire, Paris (17^e), présenté par M. DELABY et M^{lle} BREUGNOT.

M. GAUDY (Fernando), docteur en Chimie, Avilès 3423, Buenos-Aires (Argentine) présenté par MM. ZAPPI et DELABY.

M. FOUASSON (François), préparateur de Chimie minérale à la Faculté des Sciences de l'Institut catholique de Paris, présenté par MM. PALFRAY et GIRE.

M. MONTHÉARD (Paul), 10, Jules-Lemaître, Paris (12^e), présenté par MM. G. DUPONT et G. VAVON.M. MALACHTA (Stanislas), assistant à l'École polytechnique de Prague, docteur ès sciences, 19, avenue Stephen-Pichon, Paris (13^e), présenté par MM. GUICHARD et VALENSI.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Rapport sur les travaux de 1937 de l'Institut national des Mines de Belgique, par M. A. BREYRE, Ingénieur en chef des Mines, Administrateur-Directeur de l'Institut, Professeur à l'Université de Liège. Imp. R. Louis, Bruxelles, 1938.*Etude de l'organisation des secours. Protection des civils contre la guerre chimique*. COMMISSION Z. Ed. la Jeune Pharmacie, Bruxelles 1938.*Les gaz de combat*, par M. A. MEYER, Professeur à la Faculté des Sciences et à l'Ecole de Médecine et de Pharmacie de Lyon. Préface de M. le général Duchêne. Ed. Charles Lavauzelle, Paris, 1938.

Le PRÉSIDENT procède ensuite à la remise des prix aux lauréats de la Société chimique pour 1938.

Prix Adrian.

Décerné à M. MASTAGLI, Assistant au laboratoire de Chimie organique de l'Institut Catholique de Paris, élève de M. le Chanoine Palfray, et qui doit passer sous peu sa thèse de doctorat.

M. Mastagli s'est surtout attaché à l'étude de l'action réductrice et parfois condensatrice des benzylates alcalins sur divers alcools, aldéhydes et cétones saturés ou non saturés.

Prix Ancel.

Décerné à M. DODERO.

M. DODERO est Assistant de Chimie générale à la Faculté des Sciences de Grenoble et chargé de cours et de travaux pratiques à l'Institut d'Electrochimie. Elève de M. Andrieux, ses travaux se rapportent particulièrement à l'électrolyse des silicates fondus. Il a observé des réactions secondaires qui permettent l'obtention du silicium amorphe à la cathode dans le cas des silicates alcalins, la formation de siliciures lorsqu'on électrolyse des silicates alcalino-terreux et terreux ; ces observations l'ont conduit à la préparation des siliciures de terres rares (cérium, lanthane). D'autre part il a mis en évidence les réactions primaires qui permettent, dans certains cas, la préparation des métaux lourds.

Prix Leblanc.

Décerné à M. François OLMER Licencié ès sciences physiques, élève de notre ancien Président le Professeur Jolibois. M. F. Olmer a fait ses études sur la catalyse des oxydes de fer et sur les solutions alcooliques des chlorures de magnésium anhydre et hydraté.

Prix Schutzenberger.

Décerné à M. P. ROCQUET.

M. Paul ROCQUET est ingénieur de l'École de Physique et de Chimie, a travaillé pendant plusieurs années au Collège de France sous la direction de M. Henri Moureu. En collaboration avec lui, il a effectué des recherches sur les amidures de phosphore, le *phospham* et les nitrures de phosphore. Quatre notes aux comptes rendus, et trois mémoires dans notre *Bulletin* sur ces divers sujets ont témoigné de son activité.

M. SAINT-MAXEN, au nom de M. DUERISAY et au sien propre, fait une communication « sur les éthanoates (acétates) basiques de plomb ».

Divers travaux ont permis d'établir le caractère complexe des sol. d'éthanoate de plomb, et la chose a été confirmée par l'exis-

tence d'éthanoates basiques. Pour préparer ces composés basiques, nous avons retenu l'ammonolyse de l'éthanoate neutre.

Les liqueurs obtenues ont été étudiées simultanément par détermination de l'alcalinité ionique et par observation photographique de l'absorption dans l'ultra-violet. En même temps, les solides séparés étaient étudiés à la fois par voie analytique et par observation des spectrogrammes de diffraction pour les rayons de Röntgen. Nous avons ainsi retrouvé des sels basiques antérieurement décrits, de formules $[(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Pb}]\text{OH}$ et $\text{CH}_3\text{CO}_2[\text{Pb}_3\text{O}(\text{OH})_2]$ et avons précisé les conditions de leur formation. Nous n'avons, en revanche, jamais rencontré le corps de formule $(\text{CH}_3\text{CO}_2)\text{PbOH}$.

M. CHOVIN expose une « *nouvelle synthèse des colorants de Pechmann* ».

L'auteur décrit une nouvelle synthèse des composés connus sous le nom de « Colorants de Pechmann ». La méthode consiste à condenser un acide aroylpropionique sur un acide aroylpyruvique. On peut, par ce procédé, aboutir à des colorants nouveaux dont le chromophore, au lieu d'échanger ses valences avec des arylea égaux comme c'est le cas pour les colorants anciennement connus, les échange avec deux aryles dissemblables.

Quelques arguments sont tirés du mécanisme de la réaction en faveur de la constitution.

SEANCES DES 8 et 9 JUIN 1938.

Conférences-discussions sur les problèmes actuels d'oxydation, de réduction et d'oxydo-réduction.

Le Conseil de la Société Chimique avait décidé de remplacer cette année l'Assemblée annuelle par une série de Conférences-discussions organisées en commun avec la Société Française de Physique, la Société de Chimie Physique, la Société de Chimie Biologique, la Société de Chimie Industrielle et le Centre de Perfectionnement Technique.

La séance d'ouverture eut lieu le mercredi 8 juin, à la Maison de la Chimie, à 10 heures, sous la Présidence de M. BOUOULT, Membre de l'Académie de Médecine, Président de la Fédération Nationale des Associations de Chimie de France.

Elle fut suivie d'une conférence de M. P. JOLIBOIS, Professeur à l'Ecole Nationale supérieure des Mines, présidée par M. Auguste BÉHAL, Membre de l'Institut, Président d'Honneur de la Société de Chimie Industrielle.

Phénomènes d'oxydation et de réduction dans l'électrolyse par étincelle.

Conférence de M. P. JOLIBOIS.

L'électrolyse des solutions aqueuses est considérée depuis sa découverte comme un phénomène dans lequel il se produit à

l'anode des oxydations et à la cathode des réductions. Par une suite de mécanismes hypothétiques plus ou moins complexes, l'interprétation des phénomènes d'oxydation ou de réduction observés expérimentalement se résout finalement à celle d'un emprunt d'hydrogène et d'oxygène à l'eau.

L'électrolyse, sans l'intermédiaire d'électrodes métalliques, permet de donner aux résultats de l'électrolyse anodique ou cathodique une explication particulièrement simple. Ce mode de passage de courant dans les solutions aqueuses, déjà étudié surtout par Gudkin, Makhowetzki, Haber et Clemenc, donne lieu à des manifestations absolument différentes de celles de l'électrolyse ordinaire à électrodes plongeantes.

En prenant un certain nombre de précautions expérimentales, on peut vérifier que, dans l'électrolyse par étincelle, le phénomène élémentaire est le suivant :

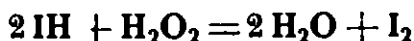
Liquide positif. — Dans l'électrolyse d'une solution d'un sel à oxyde insoluble, le liquide étant positif, il se précipite de l'oxyde ou un sel basique. Nous avons interprété ce phénomène par l'électrolyse même des molécules d'eau qui entourent l'ion M. Les molécules d'eau étant polaires s'orientent pour se présenter à la cathode dans le sens $\overset{+}{\text{H}} \cdot \overset{-}{\text{O}} \cdot \overset{+}{\text{M}}$. La rupture se faisant entre H et OH, la

charge $+$ de M neutralise la charge $-$ de OH et il se précipite MOH neutre électriquement. Les phénomènes de réduction observés à la cathode sont donc dus à ce dégagement d'hydrogène atomique. Ils peuvent porter, soit sur une substance dissoute dans l'électrolyte, soit sur l'oxyde lui-même qui donne alors naissance à du métal comme dans le cas du cuivre ou de l'argent.

Liquide négatif. — Si on interprète de même manière une électrolyse dans laquelle le liquide est négatif, on est amené à considérer séparément le départ de OH et la combinaison de H avec l'anion R.

Le départ de OH qui est un radical à très courte vie se traduit par la réaction : $2\text{OH} = \text{H}_2\text{O}_2$, réaction dégageant beaucoup de chaleur, visible au spectrographe sous forme d'une tache lumineuse à la surface liquide avec présence d'un spectre intense de l'hydrogène et de l'oxygène atomique.

La combinaison des ions H et R nous donne l'apparition d'acide à l'anode. Il peut arriver que l'eau oxygénée réagisse sur les acides formés et donne des réactions du type :



ou encore des acides peroxygénés.

Les phénomènes différents de ceux-ci qui se produisent avec une électrode plongeante sont probablement dus à des réactions dans lesquelles l'eau oxygénée intervient ainsi que le pouvoir catalyseur de l'électrode métallique la détruisant pour former de l'oxygène naissant.

Les phénomènes d'électrolyse par étincelle sont perturbés par les produits formés par action de l'étincelle elle-même sur les gaz qui l'entourent. On élimine cette action plus facilement d'ailleurs à

la cathode qu'à l'anode, en opérant dans un courant d'oxygène ou d'hydrogène dont la présence à l'état moléculaire n'a sur les phénomènes d'oxydation ou de réduction qu'une influence négligeable.

En résumé, l'ensemble des observations déjà connues donne à penser que la réduction cathodique est due à l'hydrogène atomique emprunté aux molécules d'eau et que l'oxydation anodique est due à la formation plus ou moins temporaire d'eau oxygénée ou d'oxygène actif provenant, soit de la décomposition de cette dernière, soit de la réaction directe : $2 \text{OH} = \text{H}_2\text{O}_2$.

Les après-midi des 3 et 9 juin furent réservés à quatre autres conférences dont on trouvera les résumés ci-après :

M. G. DUPONT, Président de la Société Chimique de France, remit à M. H. WIELAND, à l'issue de sa conférence, la médaille Lavoisier en le remerciant plus particulièrement d'avoir accepté l'invitation du Conseil de la Société Chimique de France.

La fixation labile de l'oxygène au carbone.

Conférence de M. DUFRAISSE, professeur à l'Ecole de Physique et Chimie industrielles, sous la présidence de M. DELÉPINE, membre de l'Institut, professeur au Collège de France.

Eu dehors de son mode ordinaire, solide, d'union au carbone, l'oxygène peut également parfois contracter avec le même élément une union assez labile pour être rompue sous de minimes influences.

Cette particularité est gouvernée par des raisons de structure, qui sont discutées en détail d'après les données d'expériences récentes.

L'exposé s'attache à préciser les conditions que doit remplir une molécule organique pour fonctionner comme substrat d'oxygène facilement libérable.

On y étudie successivement la forme favorable du squelette carboné, puis l'intervention des atomes ou groupements substituants.

Enfin, on discute le mécanisme de l'union labile, ainsi que diverses hypothèses relatives au phénomène.

Le principe de la migration de l'hydrogène.

Conférence de M. Henri WIELAND, professeur à l'Université de Munich, Prix Nobel, sous la présidence de M. Georges DUPONT, président de la Société Chimique de France, professeur à l'Ecole Normale Supérieure.

Le phénomène de la migration de l'hydrogène comme forme la plus importante et la plus fréquente de l'oxydo-réduction est illustré par différents exemples.

L'auteur démontre que de nombreux processus se produisent sous l'action de l'hydrogène élémentaire (les processus de la soi-disant « auto-oxydation ») reposent sur une migration d'hydrogène.

L'application de ce principe aux phénomènes d'oxydation biologique a en pour résultat de révéler que toute la dégradation des substances nutritives dans la cellule vivante est dominée par ce principe.

L'auteur s'efforce de démontrer ceci en donnant une vue générale sur l'état actuel de la recherche dans ce domaine.

*Les potentiels d'oxydo-réduction des constituants
électroactifs des cellules.*

Conférence de M. René WURMSER, directeur du Laboratoire de biophysique de l'École des Hautes-Études, sous la présidence de M. JOLIOR, président de la Société de Chimie-Physique, professeur au Collège de France, Prix Nobel.

Les corps présents dans les cellules et qui sont susceptibles d'être oxydés ou réduits peuvent être classés en corps électroactifs ou non électroactifs. Parmi ces derniers, on compte la plupart des métabolites ; parmi les premiers, les transporteurs (coenzymes, etc.) qui, en présence des déshydrases, accélèrent l'oxydation ou la réduction des métabolites.

Une série de recherches a permis d'établir les potentiels d'oxydo-réduction des systèmes de métabolites, tels que : acide succinique, acide fumarique, acide lactique, acide pyruvique, etc.

Une autre série de déterminations a porté sur les potentiels d'oxydo-réduction des principaux transporteurs électroactifs.

La comparaison des deux séries de résultats permet de prévoir sur quel type de métabolites peut intervenir un catalyseur cellulaire donné.

D'autre part, la mesure du potentiel « intracellulaire » indique l'état d'oxydation statistique des divers transporteurs.

L'hydrogène issu des métabolites est porté par une chaîne de corps électroactifs vers l'oxygène moléculaire avec lequel il réagit grâce à la cytochrome-oxydase. C'est la chaîne respiratoire. Mais, suivant son état moyen de réduction ou d'oxydation, chaque transporteur de la chaîne peut, en outre, céder de l'hydrogène à d'autres molécules ou leur en soustraire. De telles réactions se présentent comme des ramifications de la chaîne respiratoire, mais elles ont une signification biologique bien différente. Leur sens (synthèse ou dégradation) peut être prévu d'après la valeur du potentiel intracellulaire.

Divers exemples précis justifient cette interprétation.

Les oxydations biologiques.

Conférence du Professeur A. SZENT-GIÖRGYI, Prix Nobel, sous la présidence du Dr Michel POLONOWSKI, président de la Société de Chimie Biologique, professeur à la Faculté de Médecine.

Les systèmes d'oxydation biologique se composent de deux par-

ties : Dans l'une, l'hydrogène des molécules des substances alimentaires est transmis par une série de substances organiques, accepteurs intermédiaires comme le « coenzyme », les flavines. Dans la seconde partie, cet hydrogène s'oxyde du moyen de l'oxygène. Cette auto-oxydation est catalysée par des métaux liés à la protéine. Le dernier accepteur d'hydrogène qui subit l'auto-oxydation est, dans l'un des systèmes d'oxydation biologique, l'acide succinique; dans l'autre, un polyphénol; dans le troisième, l'acide ascorbique.

Les métaux qui catalysent l'auto-oxydation forment un complexe coordinatif avec l'acide ascorbique et le polyphénol d'une part et avec l'oxygène d'autre part. L'oxydation de l'acide et du phénol s'effectue intramoléculairement. L'essence de cette oxydation est une transmission d'électrons de l'acide ou du phénol à l'oxygène, le métal étant intermédiaire dans la transmission.

La matinée du 9 juin fut consacrée à une visite du Palais de la Découverte ouvert spécialement à cette occasion.

Enfin, un banquet à la Maison de la Chimie clôtura dans la soirée du 9 juin, cette manifestation qui a rencontré un grand succès. Des allocutions furent prononcées par les personnalités suivantes :

M. L. BRILLOUIN, Président de la Société française de Physique, Professeur au Collège de France.

M. F. JOLIOT, Président de la Société de Chimie Physique, Professeur au Collège de France, Prix Nobel.

M. G. DUPONT, Président de la Société Chimique de France, Professeur à l'Ecole Normale Supérieure.

M. M. POLONOVSKI, Président de la Société de Chimie Biologique, Professeur à la Faculté de Médecine.

M. A. BEHAL, Membre de l'Institut, Président d'honneur de la Société de Chimie Industrielle, Président du Conseil d'Administration de la Maison de Chimie.

M. R. BERR, Président du Conseil d'Administration du Centre de Perfectionnement Technique.

M. H. WIELAND, Professeur à l'Université de Munich, Prix Nobel.

M. A. SZENT-GIÓRGYI, Professeur à l'Université de Szeged, Prix Nobel.

M. J. BOUGAULT, Membre de l'Académie de Médecine, Président de la Fédération Nationale des Associations de Chimie de France.

SÉANCE DU 24 JUIN 1938.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés membres de la Société :

MM. AUBRY, AZARBE, GAUDY, FOUASSON, MONTHEARD et MALACHTA.

Sont présentés pour être nommés membres :

M. VALDIGUIÉ (Paul), assistant à la Faculté de Médecine, 30, allée Alphonse-Peyrat, Toulouse (Haute-Garonne); présenté par MM. BRUSTIER et MIGNONAC.

M. GUENTHER (Ernest S.), Chief Research Chemist chez Fritzsche Brothers de New-York et directeur des Parfumeries de Seillans, Seillans (Var); présenté par MM. SABETAY et PALFRAY.

M. PINEL (Pierre), licencié ès sciences, ingénieur-chimiste I. C. P. aux Etablissements Bertrand frères, Grasse (Alpes-Maritimes), 11 bis, avenue Chiris; présenté par MM. SABETAY et PALFRAY.

M. CRABALONA (Laurent), ingénieur-chimiste E. C. I. L. aux Etablissements Roure-Bertrand fils et Justin Dupont, villa le Nid, chemin de la Madeleine, Grasse (Alpes-Maritimes); présenté par MM. SABETAY et PALFRAY.

M. FICHOT (Robert), ingénieur-chimiste aux Etablissements V. Mame fils, Bar-sur-Loup (Alpes-Maritimes); présenté par MM. SABETAY et PALFRAY.

M. LESCENE (Marcel), pharmacien, lauréat de la Faculté de Paris. Livarot (Calvados); présenté par MM. CATTELAÏN et PERRIER.

M^{me} GUILMART-REICHERT (Thérèse), ingénieur-chimiste, 189, rue Ordener, Paris (18^e); présentée par M^{me} RAMART-LUCAS et M. CHAMPETIBR.

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE TARTU (Estonie); présentée par MM. DELABY et CHAMPETIBR.

M. DE CARLI, professeur, Viale del Risorgimento 22, Bologna (Italie); présenté par MM. DUPONT et DELABY.

Deux plis cachetés ont été déposés, le 16 juin, par M. Dr. RONCERAY (n^o 752) et le 24 juin, par M. R. DUBRISAY (n^o 753).

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Action réductrice et condensatrice des benzylates alcalins sur les composés carbonylés et alcools α, β éthyléniques, thèse de doctorat ès sciences, par M. P. MASTAGLI, Paris, 1938.

Contribution à l'étude des éliminations urinaires par la méthode du relargage, par M. M. LACHAUX, docteur en pharmacie; Virol. édit., Colombes, 1938.

Rapports et discussions sur les vitamines et les hormones, 6^e Conseil

de Chimie, Institut International de Chimie, Solvay. Gauthier-Villars, édit., Paris, 1938.

M. le Chanoine PALFRAY, présente dans les termes suivants un numéro spécial de SCIENCE et INDUSTRIE : *La technique des industries du pétrole*.

De la part de la *Revue « Science et Industrie »* j'ai de nouveau l'honneur de présenter un numéro spécial, hors série, et qui est digne du premier, aussi bien par sa substance que par le soin qui a présidé à son édition.

C'est un véritable volume, d'environ 200 pages, consacré à la « *technique des industries du pétrole* », c'est-à-dire à une question d'intérêt primordial.

Du reste, une préface due à la plume autorisée de M. Pineau, nous apprend que ce numéro est le sixième d'une série commencée en 1933 et consacrée à la technique des industries du pétrole. Quiconque veut se tenir au courant d'une industrie qui est en perpétuelle évolution ne saurait trouver une documentation plus nourrie, plus continue, plus à jour, que dans cette remarquable série.

Le numéro spécial que nous présentons contient d'abord un véritable compte rendu du II^e Congrès Mondial du Pétrole, tenu à Paris en 1937, puis « il comporte l'exposé complet des questions importantes à l'ordre du jour et parmi lesquelles domine celle de l'obtention d'essence à haut nombre d'octane » si importante dans tout le domaine d'utilisation des carburants et spécialement pour l'aviation.

M. le PRÉSIDENT fait part du décès du P^r Emile FLEURENT, Vice-Président de notre Société.

Nous avons appris la mort d'Emile FLEURENT, Commandeur de la Légion d'honneur, ancien Député des Vosges, Membre de l'Académie d'Agriculture, décédé, au Vésinet, le 25 mai 1938, dans sa 74^e année.

Membre de notre Société depuis de nombreuses années, membre de son Conseil jusqu'à cette année, et actuellement encore Vice-Président, FLEURENT était très assidu, jusqu'à ces derniers temps, aux réunions de notre Conseil et ses avis étaient très écoutés en raison de son grand bon sens et de sa précieuse expérience.

L'activité de FLEURENT a été considérable : Professeur honoraire au Conservatoire des Arts et Métiers, Directeur de l'Office des Produits chimiques et pharmaceutiques, Conseiller au Ministère du Commerce et de l'Industrie, Président du Syndicat des Ingénieurs-Chimistes, de l'Union des Producteurs et Consommateurs des matières colorantes, etc., Vice-Président délégué du Comité des Produits chimiques, chargé du contrôle des importations et des exportations, etc. Membre des Conseils supérieurs de l'Agriculture, de la Défense Nationale, du Comité consultatif des Arts et

Manufactures, Membre du Conseil de la Commission d'Hygiène Industrielle au Ministère du Travail, de la Commission d'analyse du service de la Répression des Fraudes, du Comité des chaux et ciments, du Comité général du pétrole, de la Commission permanente de Normalisation. Membre des Conseils d'une dizaine de Sociétés savantes, FLEURENT a consacré une longue carrière d'une étonnante fécondité, aux services conjugués de la Science et du Pays.

Malgré les grosses charges administratives qui résultaient de ces multiples titres, FLEURENT laisse une œuvre scientifique importante. Au début de sa carrière, ses travaux portent sur la Chimie pure et particulièrement (vers 1892) sur les complexes obtenus avec les cyanures alcalins et les sels de cuivre. Puis il s'attaque à l'étude des matières albuminoïdes extraites des végétaux et à celle des aminoacides qui en dérivent.

Ses occupations orientent ensuite ses recherches vers la Chimie végétale et alimentaire et, dans cette voie, il donne une suite remarquable de travaux sur le gluten, sur la composition et le traitement des farines, sur le dosage du cuivre d'une part, du phosphore d'autre part, dans les matières végétales et animales. Il s'attache également à l'étude du caoutchouc et de ses causes de dégradation.

Dans un domaine touchant plus spécialement à la technologie, des travaux de FLEURENT intéressent la panification, les industries sucrières, les industries vinicoles, celles des huiles, du cuir, etc...

Il ne peut être question de développer davantage, ici, les résultats et les bienfaits de la féconde carrière de FLEURENT.

Ses collègues de la Société chimique tiennent à exprimer par ma voix, à sa famille, le grand vide que laisse parmi eux la disparition de FLEURENT, et à lui exprimer leurs sincères condoléances et leurs sentiments profondément attristés.

M. GUÉRIN expose l'*Etude du système As_2O_5 -OBa-OH₂ à 17° C.*

Certaines conclusions tirées par Hendricks (*J. Phys. Chem.*, 1926, 30, 248) de l'étude du domaine acide du système As_2O_5 -OBa-OH₂, par la méthode des restes, étant incompatibles avec celles auxquelles nous avait conduit la préparation des arséniate de baryum, nous avons repris cette étude en l'étendant, en outre, au domaine basique.

Les résultats obtenus, en accord avec ceux de nos observations antérieures sur le même sujet, permettent de délimiter les domaines d'existence des sels : $(AsO_4)_2Ba_3 \cdot xOH_2$, $(AsO_4)_2Ba_2H_2 \cdot 2OH_2$, $(AsO_4)_2BaH_4 \cdot OH_2$ et $(AsO_4)_2BaH_3$ qui peuvent prendre naissance dans ce système, et de caractériser un nouvel arséniate : $2As_2O_5 \cdot OBa \cdot 3OH_2$ ou $(As_2O_7H_3)_2Ba$, qui se forme aux dépens de l'arséniate monobarytique anhydre instable.

Ce nouveau composé devient anhydre entre 250° et 300°, et se transforme en métaarséniate de baryum par chauffage dans le vide à 600° C.

M. P. RENAUD fait une communication intitulée : *Inhibition de l'action de la vapeur d'eau sur le sodium. Théorie.*

Dans une expérience réalisée en collaboration avec M. Costeann, nous avons fait passer un gramme environ de vapeur d'eau sur une surface brillante de sodium sans qu'aucune action se manifeste. L'étude de la répartition en direction des molécules d'eau à la sortie d'un capillaire nous a conduit à admettre que les molécules d'eau ont bien été mises en contact avec la surface de sodium et une contre-épreuve a montré que cette surface intacte était cependant très sensible à l'action de la vapeur d'eau.

On peut rattacher ce phénomène à la notion de chocs efficaces introduite par les études de cinétique chimique. Soit un gaz homogène formé de deux espèces A et B de molécules capables de réagir l'une sur l'autre. Si on calcule le nombre de couples AB qui se heurtent par seconde, et d'autre part le nombre de ceux qui ont réagi, on constate que le nombre des chocs efficaces est très inférieur à celui des chocs. Leur rapport est de l'ordre de 10^7 .

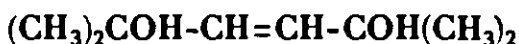
Supposons que ce rapport soit du même ordre lors de l'action de l'eau sur le sodium, si par exemple une molécule d'eau rencontre en moyenne dix fois la surface de sodium avant d'être arrêtée par l'air liquide, on en déduira que la millionième partie seulement de la vapeur d'eau a réagi sur le sodium. S'il en passe un gramme, un millième de milligramme seulement réagit, c'est imperceptible à l'œil.

On peut rendre l'expérience quantitative en calculant le nombre des chocs et en déterminant la quantité d'hydrogène formée.

Ces expériences et ces considérations permettent d'illustrer certaines conceptions relatives aux opérations chimiques telles que la notion d'opération élémentaire.

M. Ch. PRÉVOST communique sur la *déshydratation de quelques homologues des érythrène-glycols*.

Tandis que les glycols saturés γ : $R-CHOH-CH_2-CH_2-CHOH-R$, et les érythrène-glycols γ bitertiaires tels que :



se déshydratent facilement en composés hydrofuranniques, les érythrène-glycols γ primaire-secondaire ou bi-secondaires subissent une tout autre déshydratation.

Le glycol $CH_3CHOH-CH=CH-CH_2OH$ perd facilement et quantitativement une molécule d'eau en présence d'acide sulfurique à 1 0/0 à 80° et fournit un mélange de 2 aldéhydes :



Le corps (1) est peut être le seul exemple d'aldéhyde β -éthylénique connu ; il s'isomérise facilement en corps (2) et se polymérise lentement.

La déshydratation du glycol $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ semble donner le même résultat.

Le glycol $\text{CH}_3\text{CHOH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ semble conduire à un mélange de deux cétones :



On peut proposer pour ces déshydratations un mécanisme inspiré de la déshydratation des glycols- α .

M. Ch. PRÉVOST, en son nom et celui de M. OU KIUN HOOU, expose la *scission des alcools β -éthyléniques en présence d'alumine vers 340-360°*.

Les alcools $\text{R}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ au lieu de se déshydrater sur alumine à 340-360° comme leurs isomères α -éthyléniques se coupent en aldéhyde $\text{R}-\text{CHO}$ et propylène.

Ce fait est à rapprocher de la scission des alcools α -acétyléniques en aldéhyde (ou cétone) et carbure acétylénique, et de la scission de l'acide ricinoléique.

Nous avons espéré réaliser la même coupure chez les benzyl-alcoylcarbinols $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHOH}-\text{R}$.

Mais ces derniers se déshydratent normalement en carbures styroléniques.

Les alcools tertiaires tels que $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)_2$ se déshydratent eux aussi en un mélange de diènes conjugués.

M. G. AUSTERWEIL communique sur *l'échange d'ions par les échangeurs capteurs d'ions organiques (allassions) et leur application à la production de l'eau dite « absolue »*.

Classification des échangeurs d'ions en : I) échangeurs-capteurs d'ions minéraux, et organiques et, pour chacun d'eux, en produits naturels et synthétiques ; II) échangeurs-capteurs d'anions inorganiques et organiques, et également naturels et synthétiques.

Caractéristiques principales : des acides insolubles à l'état libre, et sous forme de leurs sels sont des échangeurs-capteurs de cations (catallassions) ; des bases, insolubles sous leur forme libre, ou sous la forme de leur hydrate et sous forme de leurs sels, sont des échangeurs capteurs d'anions (analassions).

Historique des échangeurs de cations (échangeurs de base). Produits inorganiques : Way 1853. Organiques : acides humiques : Heimann 1923, Fuchs 1927. Echangeurs-capteurs d'anions : inorganiques : Scheele, Baschet 1797, Oswald 1922, organiques : captation de l'acide sulfurique par la laine lors des procédés de carbonisation, et désacidification par des alcalins : Kober 1850. Captation des acides par l'émeraude et régénération de la base à partir du chlorhydrate ainsi obtenu : Willstätter 1909. Elimination par précipitation d'anions à partir de solutions aqueuses par des échangeurs : l'auteur, 1932. Captation d'anions par des résines aldéhydes-aminiques : Adams et Holmes 1935. Procédés récents. Principes de leur

préparation : corps polymères d'acidité ou de basicité forte, à bonne résistance mécanique.

Leur application à la production, par filtration, d'une eau de 300.000 Ω de résistivité. Principe des appareils. Autres applications de ces corps : engrais, produits pharmaceutiques, microbiologie.

M. GUILLEMONAT, fait en son nom et celui de M. CHIURDOGLU, l'exposé suivant :

Sur les variations de la fréquence Raman des liaisons éthyléniques dans les carbures cycliques.

Les fréquences Raman des doubles liaisons engagées dans des cycles ne semblaient pas, d'après les exemples connus, obéir à des lois simples comme celles établies par Bourguet et Piaux pour les carbures aliphatiques. En ajoutant aux exemples connus, quelques autres qui viennent combler les lacunes existantes, nous avons pu établir les bases de règles générales. Nous avons étudié l'influence des substitutions carbonées diversement placées par rapport à la liaison éthylénique. Six spectres Raman inédits sont décrits.

Société chimique de France. — Section de Caen-Rouen.

SÉANCE DU 23 FÉVRIER 1938, à CAEN.

Présidence de M. E. CHAUVENET, Président.

CONFÉRENCE

sur « *Les phénomènes de Corrosion sèche* »,
par M. G. VALENSI.

Cette conférence résume deux articles parus dans « Métaux et corrosion » (XII, p. 161 et 195, 1937). Elle envisage les conditions thermodynamiques de l'attaque des métaux par atmosphères gazeuses à haute température, les conditions d'application de l'hypothèse de Nernst à la propagation de ces phénomènes, les lois de cette propagation, les influences de la température et de la pression, la formation simultanée de produits de corrosion multiples, la discussion des divers mécanismes qui ont pu être suggérés pour interpréter les faits observés. « En résumé, il ne semble pas qu'un mécanisme unique soit valable dans tous les cas de corrosion

sèche. Ce n'est qu'en multipliant les expériences de laboratoire que l'on en réalisera le classement. »

COMMUNICATIONS

I. — *Sur le système oxalate de glucinium, oxalate de potassium, eau,* par M^{lle} THIEULIN.

En associant la mesure des solubilités à la méthode des restes, l'auteur a étudié, au voisinage de la température ordinaire, les phases coexistantes du système $(\text{CO}_2)_2\text{Gl}-(\text{CO}_2\text{K})_2-\text{H}_2\text{O}$. La presque totalité du domaine correspond à la cristallisation du composé défini $(\text{CO}_2)_2\text{Gl}-(\text{CO}_2\text{K})_2$. L'équilibre a été difficile à obtenir, pour les mélanges très riches en glucinium.

II. — *Composés d'addition entre nitrates de magnésium ou de cadmium et nitrates alcalins,*

par M. J. TORCZYN.

(Communiqué par M^{lle} FAU).

L'auteur a tracé les courbes exprimant, en fonction de la composition, les chaleurs de mélange, les densités et les indices de réfraction de solutions aqueuses de nitrate de magnésium ou de cadmium, en présence d'un nitrate alcalin.

Les indications sont concordantes et permettent de prévoir l'existence des composés d'addition :

$4(\text{NO}_3)_2\text{Mg} \cdot 7\text{NO}_3\text{Na}$	$3(\text{NO}_3)_2\text{Mg} \cdot 4\text{NO}_3\text{Na}$
$5(\text{NO}_3)_2\text{Mg} \cdot 4\text{NO}_3\text{Na}$	$4(\text{NO}_3)_2\text{Mg} \cdot 3\text{NO}_3\text{Na}$
$1(\text{NO}_3)_2\text{Mg} \cdot 1\text{NO}_3\text{Na}$	$7(\text{NO}_3)_2\text{Mg} \cdot 8\text{NO}_3\text{K}$
$2(\text{NO}_3)_2\text{Mg} \cdot 3\text{NO}_3\text{K}$	$7(\text{NO}_3)_2\text{Mg} \cdot 8\text{NO}_3\text{NH}_4$
$2(\text{NO}_3)_2\text{Mg} \cdot 3\text{NO}_3\text{NH}_4$	$4(\text{NO}_3)_2\text{Mg} \cdot 5\text{NO}_3\text{Na}$
	$7(\text{NO}_3)_2\text{Mg} \cdot 4\text{NO}_3\text{Na}$
	$4(\text{NO}_3)_2\text{Mg} \cdot 3\text{NO}_3\text{K}$
	$4(\text{NO}_3)_2\text{Mg} \cdot 3\text{NO}_3\text{NH}_4$

SÉANCE DU 5 MAI 1938, À CAEN.

Présidence de M. E. CHAUVENET, Président.

CONFÉRENCE

sur « *Le rôle des mesures dans l'évolution de la Chimie* »,
par M. Marcel GUICHARD.

a) Jusqu'au XVIII^e siècle les mesures chimiques ont été rarement systématiques ; on a accordé beaucoup plus d'attention aux théo-

ries imaginées, sans le contrôle méthodique de la balance. D'où l'immense succès de la théorie du phlogistique.

b) Les premiers chimistes, préoccupés de développer la science purement expérimentale, disposant d'un instrument de mesure très ancien et très précis, la balance, ont eu à se demander de quelle façon l'employer pour arriver à des démonstrations; ils n'ont pas réussi toutes les fois et l'on connaît certaines mesures attentives mais mal interprétées, de van Helmont, de Boyle, de Stahl même.

c) A la même époque cependant, des mesures très bien conduites ont fourni déjà des indications utiles sur la composition des sels. Malheureusement les méthodes d'analyse et de synthèse, la pureté insuffisante des corps, laissent subsister dans toutes ces mesures des erreurs parfois considérables.

d) Avec Lavoisier nous trouvons une étude quantitative de toute précision, celle de la calcination de l'étain en vase clos. Il en résulte de suite les conséquences considérables que l'on connaît : conservation de la masse, absence de poids du calorique, idées exactes sur la fixation de l'air sur les métaux.

e) Mais les mesures faites par d'autres auteurs à la même époque ont été très loin de réaliser la précision atteinte par Lavoisier dans cette expérience.

Et il est facile d'établir, en reprenant les mesures faites à la fin du XVIII^e siècle et au début du XIX^e siècle, que les lois fondamentales de la chimie n'ont pas eu, à l'origine, le support expérimental que l'on pourrait croire; la composition définie, les nombres proportionnels, les proportions multiples ont été devinées, puis affirmées, peu à peu, sans recevoir de démonstration satisfaisante avant Gay-Lussac, puis Dumas et Berzélius, dont les mesures ont constitué un progrès considérable sur ce qui avait été fait par Richter, Proust, Dalton, etc.

f) La chimie moderne a introduit de nouvelles grandeurs, en chimie : la température, la pression, la concentration, le temps, etc., et l'on sait le développement prodigieux de certains chapitres de la science, celui des équilibres qui est achevé, celui des vitesses chimiques que l'on est en voie d'écrire.

g) La chimie, à l'origine, doit plus à l'intuition qu'à la mesure. A notre époque, le développement rapide de la science se réalise par l'action alternée d'une imagination qu'il faut se garder de freiner, et d'un souci de rigueur numérique qui précise définitivement les acquisitions réelles des savants.

SÉANCE DU 25 MAI 1938, A CAEN.

Présidence de M. E. CHAUVARNET, Président.

*Conférence de M. E. DARMOIS,
sur « quelques aspects de la Chimie du Deutérium ».*

M. DARMOIS expose l'état actuel de la chimie du deutérium. Il rappelle d'abord succinctement l'histoire de la découverte du nou-

vel isotope de l'hydrogène. La méthode initiale qui consistait à fractionner l'hydrogène liquide a été vite abandonnée. L'industrie livre actuellement de l'eau lourde (D_2O), obtenue comme résidu de l'électrolyse de l'eau ordinaire. Cette séparation électrolytique de H_2O et D_2O a fait l'objet d'un nombre important de travaux ; une explication possible de la séparation peut être cherchée dans les chaleurs d'hydratation différentes des 2 ions H^+ et D^+ .

La chimie « préparative » des composés de D utilise D_2O comme matière première ; les composés sont préparés par action directe (anhydrides, carbures, etc.) ou par échange de H et D.

En particulier, plusieurs auteurs dont MM. Darmois et Vavon ont essayé de préparer des produits renfermant des atomes C asymétriques du type $R_1-CHD-R_2$; il semble que ces produits n'aient pas d'activité optique.

Le dosage de D s'effectue surtout actuellement sous forme de D_2O ; suivant la teneur en D, on mesure la densité, l'indice de réfraction ou la conductibilité thermique de la vapeur.

Les propriétés physiques des composés de D sont laissées de côté.

Parmi les propriétés chimiques, ont été étudiées successivement :

1° Les actions chimiques des atomes D qui permettent d'apercevoir les deux rôles principaux du nouvel isotope, indication du trajet des atomes H mobiles, variation isotopique des propriétés chimiques.

2° Les échanges entre H et D, particulièrement intéressants dans les transformations prototropiques.

3° Les vitesses de réactions comparées dans les composés « légers » et « lourds ».

Enfin une des parties les plus attrayantes de la nouvelle chimie est celle qui a trait aux applications physiologiques : croissance des algues, levures, nourriture des animaux. On a déjà obtenu dans ce domaine des résultats de nature à changer nos idées sur l'assimilation et l'hérédité.

Société chimique de France. — Section de Lille.

SÉANCE DU 1^{er} AVRIL 1938.

Présidence de M. LEFEBVRE, Président.

Etude par l'effet Raman, de la constitution des solutions d'iodure de cadmium ; par M^{lle} DELWAULLE, MM. FRANÇOIS et WIEMANN.

1° L'étude des solutions saturées d'iodure de cadmium dans l'eau et les alcools (méthylique, éthylique, décylque) montre que, moins

le milieu est dissociant, plus une fraction considérable de l'iodure de cadmium se trouve à l'état de molécules non dissociées ($\nu = 144 \text{ cm}^{-1}$). La liaison iode-cadmium est donc partiellement du type covalence et les molécules I_2Cd sont sensiblement linéaires. Pour les solutions dans les alcools les moins dissociants on observe uniquement des molécules non dissociées. Pour les autres solvants il existe en même temps que la raie caractéristique de I_2Cd , d'autres raies qui ne peuvent être attribuées qu'à des ions du type $[\text{I}_2\text{Cd}(\text{I}^-)]$:

2° En milieu aqueux, on a étudié l'influence de la dilution et la teneur en ions (I^-) (amenés par IK). Lorsque le rapport $= \frac{\text{IK}}{\text{I}_2\text{Cd}}$ est supérieur à 2, ou que les liqueurs sont assez diluées, il n'existe qu'un seul complexe en solution. En accord avec les déterminations faites par Job nous pensons avoir affaire à CdI_4^{--} dont les fréquences Raman sont $\nu_1 = 116 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_2 = 47 \text{ cm}^{-1}$. Dans les alcools méthylique et propylique un excès d'iodure alcalin conduit également à $[\text{CdI}_4^{--}]$.

Une solution du seul iodure de cadmium dans les alcools propylique, butylique, amylique donne un spectre comportant à côté de $\nu = 144 \text{ cm}^{-1}$, deux raies $\nu'_1 = 124 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu'_2 < 43 \text{ cm}^{-1}$. Il s'agit donc encore d'un complexe unique, mais les fréquences observées diffèrent de celles de CdI_4^{--} . Ce fait ne paraît pas résulter du changement de solvant. Dans l'alcool propylique en effet l'adjonction d'ions (I^-) amène finalement à $\nu_1 = 116 \text{ cm}^{-1}$. La fréquence ν'_1 se montre intermédiaire entre ν et ν_1 . Il semble donc bien qu'elle corresponde à $[\text{CdI}_3]^-$.

Les solutions concentrées d'iodure de cadmium dans l'eau et l'alcool méthylique donnent à côté de $\nu = 144 \text{ cm}^{-1}$ une bande comprise entre 113 et 126 cm^{-1} , résultant vraisemblablement de la coexistence des raies ν_1 et ν'_1 ce qui prouverait l'existence simultanée dans ces solutions de CdI_2 , $[\text{CdI}_3]^-$ et $[\text{CdI}_4]^{--}$.

Anomalie thermomagnétique des ferromagnétiques microcristallins; par M^{lle} M. GALLISSOT et M. A. MICHEL.

Nous avons déjà signalé (1) que l'allure des courbes thermomagnétiques des poudres ferromagnétiques variait avec l'état de cristallisation. La forme parabolique qui représente ordinairement la variation d'aimantation en fonction de la température caractérise des corps bien cristallisés, donnant des spectres X extrêmement nets. Si, au contraire, le composé étudié est microcristallisé la courbe thermomagnétique a une allure hyperbolique, aplatie sur l'axe des températures. Quand la cristallisation s'avance cette courbe tend à devenir rectiligne, s'incurve légèrement et tend vers la forme parabolique normale.

A la suite d'essais dilatométriques, nous avons interprété (2) la forme particulière des courbes des ferromagnétiques microcrist-

(1) A. MICHEL et G. CHAUDRON, *C. R.*, 1935, 200, 2171.

(2) A. MICHEL, Thèse Paris, 1937. *Ann. Chim.* (11), 1937, 8, 317.

tallins en admettant que l'aimant élémentaire conserve la loi normale de variation d'aimantation en fonction de la température, et que, du fait de la cristallisation imparfaite, chaque cristallite possède un point de Curie propre, variable d'un cristallite à l'autre, mais à une température toujours inférieure à celle qui caractérise le corps bien cristallisé.

Or, dans une récente théorie (3), Forrer admet qu'un composé ferromagnétique ne peut présenter de point de Curie au-dessous de la température ordinaire. Si notre hypothèse est exacte, la température ordinaire doit être la limite inférieure du point de Curie d'un composé microcristallin. Autrement dit, un ferromagnétique à grains fins qui possède une courbe d'aimantation spéciale entre la température ambiante et le point de Curie normal, courbe dont l'allure particulière tient au fait que, à chaque température de cet intervalle, un certain nombre de cristallites sont devenus paramagnétiques, devrait recouvrir au-dessous de cette température une loi normale de variation d'aimantation.

En étendant le domaine d'investigation de l'analyse thermomagnétique jusqu'à la température de l'air liquide, nous avons constaté que les courbes thermomagnétiques des composés microcristallins (magnétite précipitée, ferrites métalliques, sesquioxyde de fer cubique) subissaient, aux environs de la température ordinaire, le changement d'allure que nous avons prévu théoriquement.

La notion de probabilité dans les phénomènes de corrosion;

par M. G. CHAUDRON.

M. G. CHAUDRON rappelle des expériences du Dr Evans (1) de Cambridge qui montrent que la corrosion peut dépendre de deux facteurs : la probabilité de ce phénomène, sa vitesse propre.

Comme l'avait déjà fait remarquer récemment M. A. Portevin (2) cette dépendance du facteur de probabilité existe dans un très grand nombre de cas : d'une manière générale, chaque fois qu'il y a passage de l'homogène à l'hétérogène ou du continu au discontinu. C'est ainsi que la cristallisation à partir d'un liquide dépend des deux facteurs de Tanimann : nombre de germes cristallins et vitesse de développement du cristal.

L'auteur de la communication montre comment certains facteurs de la corrosion agissent sur la probabilité de ce phénomène et comment d'autres facteurs agissent sur sa vitesse propre. Il indique que cette discrimination peut faciliter l'interprétation des résultats et éviter souvent aux expérimentateurs des conclusions inexactes dans ce domaine fort complexe.

(3) R. FORRER, *J. Phys.* (7), 1933, 4, 109, 186, 427 et 501

(1) U. R. EVANS, *Mét. et Corr.*, 1937, 13, 182.

(2) A. PORTEVIN, *Mét. et Corr.*, 1937, 13, 186,

SÉANCE DU 5 MAI 1938.

Présidence de M. LEFEBVRE, président.

Conférence de M. J. J. TRILLAT, Professeur à la Faculté des Sciences de Besançon : *Enregistrement automatique des phénomènes d'adsorption.*

La méthode consiste à enregistrer photographiquement, au moyen d'une balance interfaciale, les variations de la tension interfaciale en fonction du temps entre deux liquides, dont l'un contient des molécules polaires susceptibles de s'adsorber à l'interface. L'appareil à fonctionnement entièrement automatique permet d'obtenir des courbes qui caractérisent la vitesse d'adsorption dans chaque cas particulier, ainsi que le temps nécessaire à l'édification totale de la couche de passage. Les courbes obtenues peuvent être interprétées mathématiquement, et la coïncidence entre les valeurs théoriques et expérimentales est très bonne.

La nouvelle méthode permet de nombreuses applications théoriques et pratiques ; en voici quelques exemples traités dans ce mémoire :

- 1° Dosages extrêmement sensibles, par exemple dans le cas de l'acidité d'une huile ;
- 2° Application à l'adsorption par des surfaces diverses (métal-verre-papier) et relation avec les phénomènes de lubrification ;
- 3° Variation de l'adsorption en fonction de la température ;
- 4° Influence du moment électrique permanent sur l'adsorption.

M. LEFEBVRE se fait l'interprète des membres de la Société chimique en remerciant le conférencier de son brillant exposé.

Société chimique de France (Section de Montpellier)

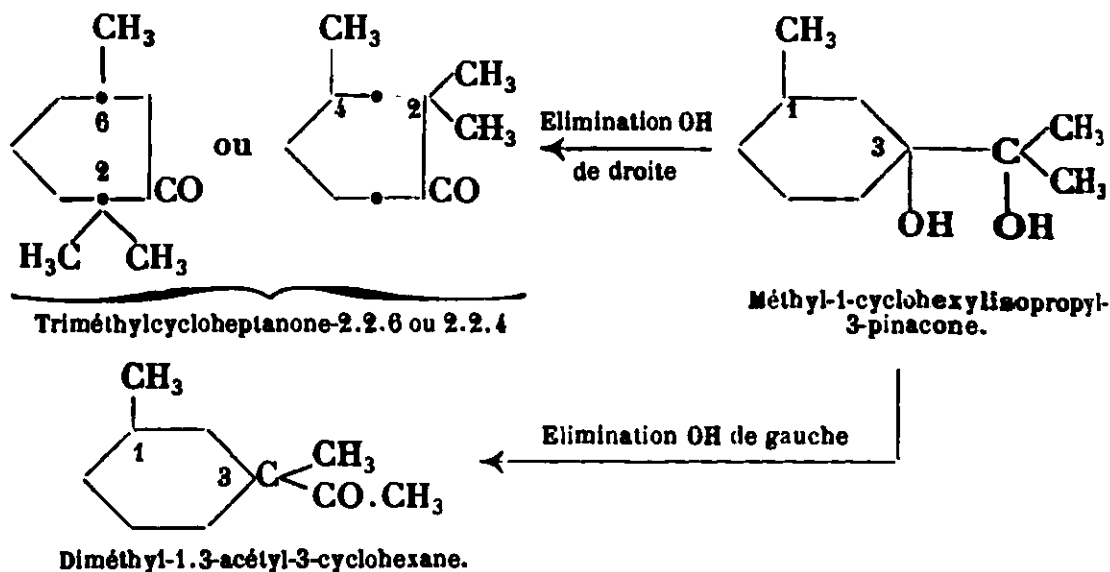
SÉANCE DU 28 AVRIL 1938.

Présidence de M. MONNIER, Président.

Sur les cétones obtenues dans la déshydratation des méthyl-1 cyclohexylisopropyl-3 pinacones active et inactive.

M. Marcel GODCHOT et M^{lle} Germaine CAUQUIL font connaître les cétones qu'ils ont obtenues dans la déshydratation des méthyl-1 cyclohexylisopropyl-3 pinacones active et inactive, cette déshydra-

tation fournissant également des *m*-menthadiènes actif et inactif précédemment décrits (1).



La cétone non combinable à la semicarbazide, ainsi que celle donnant la semicarbazone la moins soluble, appartiennent au cycle cyclohexanique, possèdent un radical CO-CH_3 et la constitution d'un diméthyl-1.3 acétyl-3 cyclohexane; leur oxydation par l'hypobromite de sodium donne en effet du bromoforme et un acide diméthyl-1.3 cyclohexane carbonique-3. Ces deux cétones ne doivent différer que par la position *cis* ou *trans* des deux $-\text{CH}_3$, la cétone ne donnant pas de semicarbazone possédant vraisemblablement les deux radicaux méthyl en position *trans*, d'où la diminution de l'activité réactionnelle de la fonction CO . Quant à la troisième cétone résistante à l'action oxydante de l'hypobromite de sodium, mais donnant une semicarbazone bien plus soluble, elle ne peut être qu'une triméthylcycloheptanone-2.2.4 ou 2.2.6, ainsi que des faits déjà connus le faisaient entrevoir; il ne s'en forme du reste qu'une quantité relativement faible.

La *cis*-diméthyl-1.3 acétyl-3 cyclohexane (*d + l*) a été isolée à l'état pur de sa semicarbazone (F. 174°). ($E_{\text{b}15}$: $94^\circ,5$; $d_4^{20} = 0,9060$; $n_D^{20} = 1,4543$; R. M. trouvée 46,06; calculée pour $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$: 46,19; $\gamma_{22} = 34,3$ dynes/cm.; Parachor trouvé 410; calculé 405; $\eta_{22} = 1,76$ centipoises; oxime F. 58°).

La *cis*-diméthyl-1.3 acétyl-3 cyclohexane active a été isolée à l'état pur de sa semicarbazone (F. 189°). $E_{\text{b}15}$: 92° ; $d_4^{20} = 0,9062$; $n_D^{20} = 1,4543$; R. M. trouvée 46,00; $\gamma_{22} = 34,6$ dynes/cm; Parachor trouvé 412). Son oxime (F. 59°) bout à 140° sous 15 mm.; son pouvoir rotatoire est égal à $[\alpha]_{5893} + 9^\circ,97$; $[\alpha]_{5461} + 11^\circ,85$; $[\alpha]_{4358} + 21^\circ,45$.

La *cis-trans*-diméthyl-1.3 acétyl-3 cyclohexane (*d + l*) ne donne pas de semicarbazone, mais se combine à l'hydroxylamine. Elle bout à 84° sous 15 mm. ($d_4^{20} = 0,8875$; $n_D^{20} = 1,4533$; R. M. trouvée 46,90; $\gamma_{22} = 34,5$ dynes/cm.; Parachor trouvé 410); $\eta_{22} = 2,66$ centi-

(1) C. R., 1938, 206, 88.

poises. Son oxime que nous n'avons pas pu obtenir cristallisée, bout à 138° sous 14 mm.

La *cis-trans*-diméthyl-1.8 acétyl-3 cyclohexane active ($E_{b_{15}}$: 86°; $d_4^{25} = 0,8975$; $n_D^{25} = 1,4547$; R. M. trouvée 46,50; $\gamma_{22} = 34,5$ dynes/cm.: Parachor trouvé 410); l'oxime bout à 140° sous 15 mm. Le pouvoir rotatoire de cette cétone est $[\alpha]_{5893} - 11^{\circ},20$; $[\alpha]_{5461} - 18^{\circ},15$; $[\alpha]_{4358} - 21^{\circ},31$.

La triméthylcycloheptanone-2.2.4 ou 2.2.6. active a été régénérée de sa semicarbazone (F. 152°) ($E_{b_{15}}$: 84° sous 14 mm.; $d_4^{25} = 0,8960$; $n_D^{25} = 1,4537$; R. M. trouvée 46,50; calculée 46,19; $\gamma_{22} = 33,2$ dynes/cm; Parachor trouvé, 412; calculé 404). Son pouvoir rotatoire est $[\alpha]_{5893} - 18^{\circ},41$; $[\alpha]_{5461} - 22^{\circ},70$; $[\alpha]_{4358} - 42^{\circ},52$.

La triméthylcycloheptanone-2.2.4. ou 2.2.6 (*d + l*) a également été isolée de sa semicarbazone (F. 153°); elle bout à 85° sous 14 mm. ($d_4^{25} = 0,9010$; $n_D^{25} = 1,4552$; R. M. trouvée 46,39).

Sur la pyrolyse des sélénites et des sélénites métalliques.

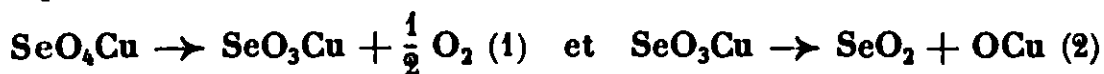
I. — Séléniate et sélénite de cuivre; par R. DOLIQUE.

Le séléniate de cuivre $SeO_4Cu, 5OH_2$, chauffé pendant 48 heures à 110-112°, ne perd que 23,05 0/0 de son poids et non 24,23 0/0 comme l'exigerait la formation du sel monohydraté.

Porté ensuite dans une enceinte de quartz, chauffée électriquement et communiquant avec une trompe à chute de mercure, le séléniate monohydraté ne se déshydrate complètement que vers 250°.

Vers 350°, dans les conditions expérimentales qui seront précisées dans un mémoire ultérieur, on note le début d'un dégagement d'oxygène. Vers 385°, un sublimé de SeO_2 est visible au débouché du four.

L'analyse du gaz recueilli et celle du résidu de la pyrolyse montre que celle-ci a lieu en deux étapes très rapprochées l'une de l'autre dans le temps, peut-être même confondues selon les équations :



L'insolubilité dans l'eau du résidu de la pyrolyse, la présence de sélénium dans ce résidu et le fait qu'à la température de 485° le dégagement d'oxygène prévu d'après l'équation (1) n'est pas encore complètement terminé (93 0/0) permettent d'envisager la formation transitoire d'un séléniate basique ($SeO_4Cu, xOCu$) comme on l'a déjà noté dans le cas du sulfate correspondant (G. Marchai, *J. Chim. phys.*, 1925, **22**, 325).

Dès l'instant, plusieurs différences très nettes séparent le séléniate du sulfate de cuivre : 1° début de décomposition plus précoce (350° au lieu de 650°); 2° absence d'équilibre entre les corps en présence; 3° absence d'anhydride sélénique.

La difficulté signalée par Espil (Thèse doct. Se. Paris, 1911) de préparer le sélénite anhydre par action d'un courant de SeO_2 sur OCu a été vérifiée. En faisant circuler 1,80 g. de SeO_2 sur 0,6286 g. OCu dans un tube chauffé, alternativement dans un sens et dans

l'autre, on observe les augmentations successives suivantes du poids de l'oxyde : 0,1253 g. à 355°, 0,1603 g. à 350°, 0,0039 g. à 365°.

*Sur une prétendue réaction entre l'acide nitrique
et l'anhydride sélénieux; par R. DOLIQUE.*

On trouve dans les Comptes rendus de l'Académie des Sciences (1906, 142, 571) l'affirmation suivante : « ... SeO_2 est placé dans un matras en présence d'un léger excès d'acide azotique blanc ; on chauffe légèrement, SeO_2 se dissout, puis il se dégage d'abondantes vapeurs nitreuses : $\text{SeO}_2 + 2(\text{AzO}_3\text{H}) = \text{SeO}_4\text{H}_2 + \text{Az}_2\text{O}_4$. L'acide sélénique a été caractérisé par son sel de plomb SeO_4Pb ».

Cette réaction, mentionné dans le *Traité de Chimie minérale* de Pascal (t. 2, p. 367), serait très intéressante pour la préparation de l'acide sélénique, mais il n'a pas été possible de la reproduire.

Des masses connues d'anhydride sélénieux chauffées dans diverses conditions avec un léger excès (10 0/0 par rapport à la théorie) ou un grand excès (10 fois) d'acide nitrique de différentes concentrations (acide fumant à 48° B°, acide à 36° B°, acide à 36° étendu de 1,2 ou 4 volumes d'eau) ont abandonné après évaporation sur le bain-marie des masses exactement égales aux prises d'essai.

Pour vérifier que cette conservation des masses ne résultait pas d'une compensation des pertes éventuelles en SeO_2 par une augmentation de SeO_4H_2 , l'auteur a recherché qualitativement (réactif à la diphénylamine) et quantitativement (voir *Ann. de chim. analyt.*, 1936, 18, n° 12) l'acide sélénique possible et dosé le sélénium total contenu dans les liquides résultant de ces recherches.

En aucun cas (sauf évidemment lors de l'action de l'acide nitrique fumant), il n'a été possible de constater la formation de vapeurs rutilantes, ni d'observer la formation d'acide sélénique, ce qui était à prévoir, connaissant le mode de préparation classique de SeO_2 .

A l'occasion de cette recherche, on a pu vérifier la réalité de la coloration bleue donnée par le réactif à la diphénylamine en présence d'acide sélénique et signalée par divers auteurs, mais la sensibilité de ce réactif est infiniment moindre que dans le cas de l'acide nitrique. Par exemple, 2 cm³ de sulfate de diphénylamine à 0,5 0/0 (dans SO_4H_2) additionnés de 2 cm³ d'acide sulfurique pur et d'une goutte d'acide sélénique à 98 0/0 n'ont donné de coloration bleue qu'après 12 heures de contact.

*Présentation d'un nouvel appareil à usages multiples,
par R. DOLIQUE.*

L'appareil présenté, entièrement en pyrex, est un perfectionnement des appareils de Francke et de Desgrez.

Il comprend un jeu de ballons de capacités diverses, mais de même hauteur totale s'adaptant sur un bouchon unique comportant, comme l'appareil de Desgrez, une ampoule à robinet, un tube d'admission de gaz plongeant au fond des ballons et un ajutage latéral relié au réfrigérant.

Mais le réfrigérant n'est pas soudé au bouchon comme dans les

appareils décrits jusqu'alors, de sorte que, par une rotation de 180° autour de l'axe de la tubulure latérale, le réfrigérant ascendant peut être transformé rapidement en réfrigérant descendant.

Un tel dispositif permet : l'ébullition à reflux, avec ou sans courant gazeux ; l'introduction du réactif à tout moment sans avoir à interrompre le dit courant ; la distillation du solvant ; la première rectification du résidu de la distillation, etc., dans un appareil unique, en verre, et sans aucune perte par transvasements ou fuites aux joints.

L'emploi de rodages normalisés permet en outre certaines combinaisons intéressantes : raccordement des ballons à la partie supérieure du réfrigérant placé verticalement par l'intermédiaire d'un tube de Delattre ; barbotage des gaz formés dans une réaction... Une note sur cet appareil paraîtra au *Bulletin*.

Sur les dérivés monohalogénés du méthylcyclohexane,
par MM. M. MOUSSERON, R. GRANGER et J. VALETTE.

Ces composés, obtenus par divers auteurs : Sabatier et Mailhe, Mailhe et Murat, Markownikow, Zelinsky, Gutt, M^{me} Perrin-Borrel, etc... (voir J. Valette : Thèse Université (Pharmacie) Montpellier, 1937) ont été préparés à partir des méthylcyclohexanols par action des solutions aqueuses des hydracides à leur température d'ébullition, ou des halogénures de phosphore à 0° en milieu benzénique.

Les méthylchlorocyclohexanes ont été séparés par distillation fractionnée réalisée au moyen de colonnes à spirale de 1 m., puis leur structure a été établie par identification des alcools issus de l'oxydation des organomagnésiens correspondants.

A. Méthylchlorocyclohexanones. 1.1-méthylchlorocyclohexane. — Préparé en l'absence de tout autre isomère par action soit de Cl_5P , soit de ClH sur le 1.1-méthylcyclohexanol, ce composé régénère l'alcool initial par oxydation de son magnésien.

1.2-méthylchlorocyclohexanes. — L'action de ClH sur le 1.2-méthylcyclohexanol *trans* conduit à la formation de trois composés dont le plus abondant est le 1.2-méthylchlorocyclohexane donnant l'alcool *cis*, les autres étant le stéréoisomère et le 1.1-méthylchlorocyclohexane.

Par PCl_5 , on obtient un mélange des deux dérivés 1.2 avec prédominance de celui aboutissant à l'alcool *trans*.

1.3-méthylchlorocyclohexane. — Traité par ClH , le 1.3-méthylcyclohexanol *trans* fournit un mélange des deux stéréoisomères dans lequel celui, qui mène à l'alcool *cis*, existe en plus grande quantité. L'autre s'obtient à 80 0/0 de pureté dans l'action de Cl_5P sur le même alcool.

En série active, les résultats obtenus sont comparables : par ClH , on isole un produit : $\text{Eb}_{10} : 40^\circ$; $d_{23} = 0,963$; $n_{\text{D}}^{23} = 1,4561$; $[\alpha]_{579} = -0^\circ,77$, et par Cl_5P , un liquide : $\text{Eb}_{10} : 39^\circ$; $d_{23} = 0,968$, $n_{\text{D}}^{23} = 1,4570$; $[\alpha]_{579} = -0^\circ,45$. Chacun de ces produits fournit, par action de CO_2 sur le magnésien, un acide 1.3-méthylcyclohexane-carbonique actif dont l'ester méthylique a été soigneusement frac-

tionné. A partir de chacun de ces esters bruts, on peut isoler deux isomères, l'un dextrogyre, l'autre lévogyre, le premier dominant (80 0/0) dans le produit préparé par Cl_3P , le second constituant 60 0/0 du mélange lorsque le composé chloré est obtenu par ClH .

1.4-méthylchlorocyclohexane. — Traité par ClH , le 1.4-méthylcyclohexanol *trans* donne surtout l'isomère conduisant à l'alcool *cis*, tandis que pour Cl_3P , on obtient presque exclusivement le second isomère.

B. 1.3-Méthylbromocyclohexane et 1.3-méthyliodocyclohexane. — Le 1.3-méthylcyclohexanol *trans* actif soumis à l'action de BrH conduit au 1.3-méthylbromocyclohexane (Eb_{10} : 59° ; $d_{23} = 1,252$; $n_{\text{D}}^{25} = 1,4847$; $[\alpha]_{579} = -0^\circ,39$) donnant lieu à l'alcool *cis*; Br_5P mène à l'autre isomère (Eb_{10} : 58° ; $d_{23} = 1,275$; $n_{\text{D}}^{25} = 1,4918$; $[\alpha]_{579} = +6^\circ,05$) peu stable devenant rapidement acide par libération de BrH .

Ces mêmes composés sont encore obtenus par action de BrH ou de Br_5P sur le 1.3-méthylcyclohexanol *cis* actif; il semble donc que la position de l'halogène dans la molécule soit fixée par l'agent d'halogénéation et soit indépendante de la structure de l'alcool initial.

Enfin, par action de IH sur le 1.3-méthylcyclohexanol *trans*, on a préparé le 1.3-méthyliodocyclohexane : Eb_{10} : 72° ; $d_{23} = 1,522$; $n_{\text{D}}^{25} = +1,5335$; $[\alpha]_{579} = +1^\circ,08$.

*Sur l'obtention des éthers des 1.2-cyclanediols en C_5 et C_6 ,
par M. MOUSSEKON et R. GRANGER.*

L'action des alcoolates de sodium soit sur les 2-chlorocyclanols, soit sur les 2-dichloro ou mieux les 2-dibromocyclanes, conduit, par élimination d'halogénure de sodium à la formation des mono et diéthers des cyclanediols correspondants.

Ces composés, purifiés par entraînement à la vapeur d'eau et distillation fractionnée, constituent des liquides incolores doués le plus souvent d'une odeur agréable.

Obtenus à partir de composés dans lesquels les deux substitutions présentent entre elles la structure *trans*, ces éthers doivent posséder cette même configuration spatiale. D'ailleurs, traités par le pentabromure de phosphore, ils donnent le 1.2-dibromocyclohexane *trans* dont la structure a été déterminée avec certitude.

A partir de l'éthanediol et du dibromocyclohexane, il a été possible de préparer le diéther éthylénique du 1.2-cyclohexanediol, composé déjà obtenu par une autre voie par Sabetay et Sandulesco (*Bull. Soc. Chim.* (4), 1928, 43, 904). Le 1.2-dibromocyclopentane, dans les mêmes conditions, se transforme uniquement en cyclopentadiène, vraisemblablement à cause de l'impossibilité de créer un deuxième cycle.

Par oxydation chronique des monoéthers, selon la méthode utilisée par Kotz et Hoffmann pour l'obtention de la 2-éthoxycyclohexanone (*J. prakt. Chem.*, 1925, 110, 101), nous avons préparé plusieurs éthers cétoniques nouveaux.

Les constantes physiques de ces divers éthers ont été données dans une publication antérieure (*C. R. Ac. Sc.*, 1937, 205, 327).

*Sur la désalcoylation par SO_4H_2 des monoéthers
des cyclanediols en C_5 et C_6 , par MM. M. MOUSSERON et R. GRANGER.*

L'élimination de l'alcool a été réalisée par distillation lente des monoéthers sur 5 à 10 0/0 d'acide sulfurique.

I. *2-alcoxycyclopentanol*s. — L'action de SO_4H_2 sur le 2-méthoxycyclopentanol et le 2-éthoxycyclopentanol a pour résultat la formation de cyclopentadiène par désalcoylation et déshydratation combinées.

II. *2-alcoxycyclohexanol*s. — Le 2-méthoxycyclohexanol conduit à la formation d'aldéhyde cyclopentanique (90 0/0 et à une petite quantité d'un carbure paraissant être le méthoxycyclohexène.

Le 2-éthoxycyclohexanol fournit moins d'aldéhyde (50 0/0) et mélange d'éthoxycyclohexène et de cyclohexadiène.

Le 2-propoxycyclohexanol donne peu d'aldéhyde (15 0/0); cette diminution est encore plus marquée avec le 2-cyclohexaneoxycyclohexanol (10 0/0); pour ces deux composés, l'action de l'acide sulfurique aboutit surtout à la formation de cyclohexadiène.

L'élimination de l'alcool ROH avec régression de cycle paraît être d'autant plus importante que le radical R est moins lourd.

Quant à la désalcoylation avec formation de cyclène, nous l'avons observée aussi dans le traitement sulfurique du méthoxycyclohexane et du 1-méthyl-3-méthoxycyclohexane.

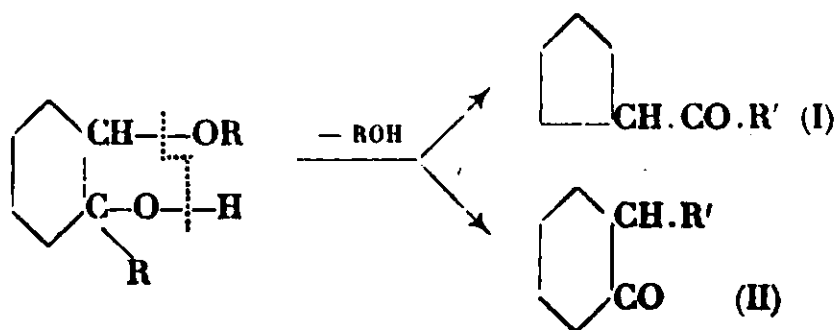
III. *2-alcoxycyclohexanol*s substitués. — Le 1-méthyl-2-méthoxycyclohexanol conduit à la 2-méthylcyclohexanone (95 0/0) et à la méthylcyclopentylcétone (5 0/0); le 1-éthyl-2-méthoxycyclohexanol donne 85 0/0 de 2-éthylcyclohexanone et 15 0/0 d'éthylcyclopentylcétone.

La réaction de régression est ici d'autant plus prépondérante que le radical voisin du groupe hydroxyle est plus condensé en carbone; cependant, elle est moins marquée que dans la déshalogénéation des 2-chlorocyclanols et la désamination des 2-aminocyclanols substitués (M. Mousseron, R. Granger et L. Souche, *Bull.* (5), 1937, 4, 1197).

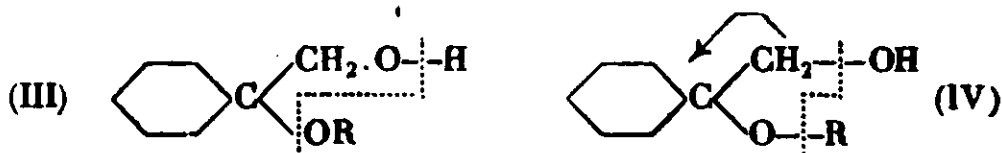
*Sur le mécanisme de désalcoylation des monoéthers
des 1.2-cyclohexanediols, par MM. M. MOUSSERON et R. GRANGER.*

La désalcoylation des monoéthers du 1.2-cyclohexanediol avec formation d'aldéhyde cyclopentanique peut être interprétée de deux manières différentes suivant que l'élimination d'alcool s'effectue au dépens du radical R et de l'hydroxyle ou du groupement OR et de l'hydrogène de l'hydroxyle voisin.

Nous avons montré que cette transformation s'effectue selon la seconde hypothèse. En effet, les 2-alcoxycyclohexanol substitués ne peuvent donner naissance aux alcoylcyclopentylcétones que selon la réaction (I) et aux cyclohexanones- α -substituées suivant le schéma (II):



Afin de montrer plus nettement encore l'arrachement de OR, nous avons désalcoylé le 1-méthoxycyclohexylcarbinol-1 ($E_b_{760} : 102^\circ$; $d_{25} = 0,982$; $n_D^{25} = 1,4558$) obtenu par action du méthylate de sodium sur la chlorhydrine du méthylèncyclohexane. Traité par l'acide sulfurique, cet éther conduit à une faible quantité de carbure et, selon le schéma (III), à l'aldéhyde cyclohexanique; il ne se forme pas de cycloheptane qui prendrait naissance selon le mécanisme (IV) observé par Tiffeneau, Weill et M^{lle} Tchoubar dans la désamination de l'aminométho-1-cyclohexanol-1 (*C. R. Ac. Sc.*, 1937, 205, 55).



Enfin, il a été prouvé que l'acide sulfurique intervenait dans cette élimination, comme agent d'estérification, l'ester sulfurique seul fournissant l'aldéhyde de régression; pour cela, le 2-méthoxycyclohexanol, traité à -10° par l'acide sulfurique conduit, après passage par le sel de baryum, à l'ester qui, par simple chauffage, donne directement la cyclopentylformaldéhyde.

Sur l'action de la potasse en milieu alcoolique et du méthylate de sodium sur la 1-méthyl-4-chlorocyclohexanone-3, par MM. MOUSSEON et R. GRANGER.

Les 1-méthyl-4-chlorocyclohexanones-3, résultant de l'action directe du chlore ou de celle de l'acide hypochloreux sur la 1-méthylcyclohexanone-3 active, existent, aussitôt après distillation, sous leurs formes énoliques; à froid, celles-ci se transforment lentement, par un mécanisme inverse, en un mélange des deux formes cétoniques; l'une de ces cétones, très bien cristallisée, peut être obtenue parfaitement pure (R. Granger, *Thèse Sciences, Montpellier*, 1936, p. 35).

I. La 1-méthyl-4-chlorocyclohexanone-3 solide, chauffée à l'ébullition pendant deux heures avec une solution alcoolique de potasse, donne 20 0/0 d'acide 1-méthylcyclopentanecarbonique-3 actif et 80 0/0 de 1-méthylcyclohexanol-4-one-3; à froid, le rendement en acide n'est que de 10 0/0.

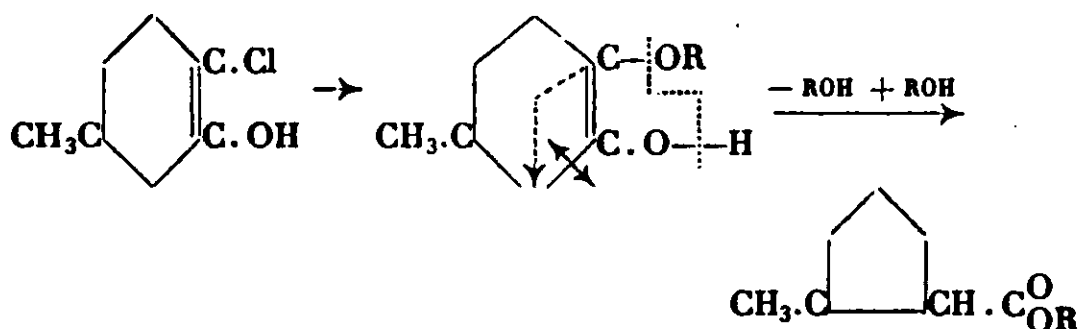
Si la même réaction est effectuée sur une fraction récemment distillée, c'est-à-dire sur un mélange riche en énol, le rendement en acide est de 50 0/0.

Il faut donc admettre que l'acide prend naissance surtout à partir de l'énol, tandis que la cétone conduit à la méthylcyclohexanolone-3.

Il est possible même que la cétone ne donne l'acide qu'après énolisation, laquelle est favorisée par le chauffage et peut être aussi par la nature du milieu.

II. L'action du méthylate de sodium sur la 1-méthyl-4-chlorocyclohexanone-3 solide, à froid, donne quantitativement la 1-méthylcyclohexanol-4-one-3; par contre, avec un mélange énolique, on isole, à côté de ce composé, 60 0/0 de 1-méthylcyclopentancarboxylate-3 de méthyle, comme l'ont signalé Faworsky et Bajowsky (*Bull.* (4), 1924, 36, p. 1738).

Il est donc ici, de toute évidence, que seule la forme énolique peut conduire à une régression de cycle dont le mécanisme est vraisemblablement le suivant :



Ce mécanisme de désalcoylation intermédiaire est absolument comparable à celui de la désalcoylation sulfurique des alcoycyclohexanois; ainsi, par action des alcoolates plus condensés en carbone, on observe une régression de cycle moins importante ($R = C_2H_5$: 400/0; $R = C_3H_7$: 150/0) qui rappelle la désalcoylation avec régression des monoéthers des diols, également fonction du poids du radical R.

La formation de la bis-(tétraméthylène)-pyrazine par combinaison de la 2-chlorocyclohexanone avec l'ammoniac doit aussi faire intervenir la forme énolique de la cétone car aucune pyrazine substituée n'a pu être obtenue à partir de la 1-méthyl-4-chlorocyclohexanone-3 solide ou de la 2-chlorocyclopentanone qui est très faiblement énolisée.

Le dosage rapide du fer dans les eaux minérales et les eaux d'alimentation, par MM. P. CRISTOL, J. FOURCADE et LIONEL GODECHOT.

Selon la méthode habituelle, le dosage du fer dans une eau nécessite la séparation de cet élément à l'état d'oxyde, après évaporation de plusieurs litres de l'eau étudiée; cette méthode ne peut donc permettre des dosages rapides ou en série.

Le dosage rapide du fer dans les eaux apparaît cependant d'une grande utilité, notamment pour le contrôle des résultats obtenus dans l'application de traitements *déferriants* aux eaux fortement ferrugineuses.

Nous avons pu réaliser de tels dosages en appliquant à l'eau la technique de microdosage du fer mise au point par l'un de nous en vue du dosage de l'hémoglobine (Fourcade J. *Sur le dosage de*

l'hémoglobine, Thèse doct. Pharm., Montpellier 1936). Nous ne reviendrons pas ici sur le principe et la justification de cette technique ; rappelons simplement qu'elle consiste à doser colorimétriquement le fer à l'état d'ion complexe $(\text{NCS})_3\text{Fe}, 9(\text{NCS}^-)$, ion plus stable que le sulfocyanure ferrique.

Dans le cas de l'eau, nous opérons de la façon suivante :

1° En présence de 10 à 20 gouttes d'acide nitrique, nous évaporons à sec, au bain-marie, un volume d'eau correspondant à environ 0,2 mg. de fer (volume déterminé d'après un dosage approximatif préalable sur 200 cm³ d'eau) ;

2° Nous lavons à plusieurs reprises le résidu avec de l'acide sulfurique au vingtième, centrifugeons, et réunissons les liquides clairs obtenus jusqu'à concurrence de 40 cm³ ;

3° Nous additionnons de 2 cm³ d'une solution de persulfate d'ammonium à 2,5 0/0, et de 8 cm³ d'une solution aqueuse à 500 g. de sulfocyanure d'ammonium et 40 cm³ d'acétone par litre. Tout le fer de la prise d'essai est ainsi transformé à l'état d'ion complexe :

4° Enfin, à partir d'une solution titrée d'alun de fer et d'ammonium, nous préparons un étalon à 0,2 mg. de fer pour 50 cm³, également pourvu de persulfate et d'acide sulfurique, et nous comparons au microcolorimètre de Dubosq-Pellin.

Avec la méthode que nous proposons, 50 cm³ d'eau permettent de doser jusqu'à 0,1 mg. de fer par litre et la précision des résultats dépasse 3 0/0. Nous avons, par ailleurs, vérifié qu'aucune réaction empêchante ne faussait les dosages dans le cas d'eaux fortement minéralisées.

Note sur la préparation du phospholutéotungstate de sodium,
par MM. P. CRISTOL, J. FOURCADE et BÉNÉZECH.

Le pouvoir désalbuminant des acides phosphotungstiques a souvent été mis à profit. En particulier une désalbumination phospholutéotungstique a été proposée par l'un de nous (Cristol P. et Puech A. *Bull. Soc. Sc. méd. et biol. Montpellier*, 1925, VII, 48-52) en vue de la mesure de l'indice de polypeptidémie ; cette désalbumination est réalisée par addition du sérum sanguin d'une solution de phospholutéotungstate de sodium et d'acide sulfurique.

Les livraisons d'acide phospholutéotungstique ($\text{P}_2\text{O}_5, 18\text{WO}_3, 3\text{OH}_2, m\text{H}_2\text{O}$) et de phospholutéotungstates n'étant plus assurées par le commerce, et les seuls produits courants étant l'acide phosphoduodécitungstique ($\text{P}_2\text{O}_5, 24\text{WO}_3, 3\text{OH}_2, n\text{H}_2\text{O}$) et ses sels, nous avons été amenés à préparer le phospholutéotungstate de sodium au laboratoire.

D'après la technique habituelle (Kehrmann F. *Z. anorg. Chem.*, 1892, 1, 423-441) le phospholutéotungstate de sodium ($\text{P}_2\text{O}_5, 18\text{WO}_3, 3\text{ONa}_2, 18\text{H}_2\text{O}$) s'obtient à partir du tungstate de soude et de l'acide orthophosphorique par l'intermédiaire du phospholutéotungstate d'ammonium, puis de l'acide libre ; cette technique présente le double inconvénient d'être d'un faible rendement et de se prêter difficilement à la préparation d'un produit exempt d'ammoniaque.

La technique suivante, établie à partir du phosphoduodécitungs-

tate de sodium, produit commercial courant, permet d'éviter ces inconvénients :

« Dissoudre, à chaud, 500 g. de phosphoduodécitungstate de sodium dans 50 cm³ d'eau distillée et suffisamment d'acide orthophosphorique de densité 1,71 pour acidifier le mélange, puis additionner d'un excès de 100 cm³ d'acide phosphorique. »

Dans un ballon de deux litres muni d'un réfrigérant à reflux, porter le mélange à ébullition pendant huit heures en présence de quelques fragments de ponce : le mélange prend une teinte vert foncé due à des dérivés d'oxydes inférieurs du tungstène ; on réoxyde par 5 à 6 cm³ d'eau de brome, on concentre la solution jaune obtenue jusqu'à consistance sirupeuse et on la verse dans un cristallisateur. Par refroidissement, la solution se divise en une couche supérieure claire renfermant l'excès d'acide phosphorique et le phosphoduodécitungstate de sodium non transformé, et en une couche jaune inférieure, bientôt en voie de cristallisation, correspondant au phospholutéotungstate de sodium.

Décanter la partie supérieure et, après complet refroidissement, essorer la partie inférieure en s'aidant de la trompe. Dissoudre les micro-cristaux ainsi isolés dans le minimum d'eau distillée, filtrer sur coton de verre, additionner le filtrat de quelques gouttes d'eau de brome et laisser évaporer à l'obscurité jusqu'à cristallisation avancée ; séparer alors soigneusement les cristaux jaune citron des eaux mères, afin d'éliminer les dernières impuretés.

Avec cette technique, nous obtenons aisément, et avec un rendement supérieur à 70 0/0, du phospholutéotungstate de sodium bien cristallisé, exempt d'ammoniaque et à moins de 1 0/0 de sel en 24 WO₃.

Dosage de l'acide molybdique par emploi du chlorhydrate de benzidine, par M. E. CARRIÈRE et M^{lle} LASRI.

Les molybdates en solution faiblement acide, tels que les molybdates alcalins ou d'ammonium sont précipités par le chlorhydrate de benzidine employé en excès, sous forme de molybdate de benzidine. Cette méthode est imitée de celle de Knorre (1) pour le dosage des tungstates en solution. On utilise une solution de 7 g. de chlorhydrate de benzidine dans 250 cm³ d'eau et 2 cm³ d'acide chlorhydrique de densité 1,19. La précipitation du molybdate de benzidine est effectuée à chaud, après refroidissement le précipité filtré est lavé avec la solution de chlorhydrate de benzidine diluée trente fois. Le précipité est séché, puis calciné à l'air ; on obtient l'anhydride molybdique O₃Mo correspondant au molybdate dosé.

La méthode est précise ; 25 cm³ d'une solution :

$$\frac{1}{70} (7\text{O}_3\text{Mo}_3(\text{NH}_4)_2 \cdot 0,4 \text{H}_2\text{O}) \frac{\text{mol/g.}}{\text{litre}}$$

ont donné un poids d'anhydride molybdique de 0,3572 g. ; 0,3574 g. , 0,3567 g. Poids théorique 0,36 g. Trouvé par évaporation de 25 cm³

(1) KNORRE, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1905, 38, 783.

de la solution de paramolybdate d'ammonium et calcination à l'air du résidu 0,3548 g. ; 0,3565 g.

Il n'est pas nécessaire de calciner le molybdate de benzidine; le précipité sur le filtre préalablement lavé à l'eau est mis dans de l'eau que l'on chauffe à 70° environ. L'acide molybdique est dosé en le transformant par la soude titrée en molybdate de sodium MoO_4Na_2 , en employant la phénolphthaléine comme indicateur, la benzidine libérée n'influence pas le virage.

Société chimique de France. — Section de Bordeaux.

SÉANCE du 7 mai 1938.

Présidence de M. LABAT, Président.

Dosage de l'eau dans les farines,
par MM. A. DANGOUMAU et R. CASTAGNOU.

La méthode couramment utilisée dans les laboratoires pour la détermination de la teneur en eau des matières alimentaires consiste dans l'étuvage à une température supérieure à 100°.

Les auteurs comparent la dessiccation dans le vide en présence de substances desséchantes et la dessiccation dans l'air à 105°. Ils étudient les phénomènes qui interviennent dans ce dernier cas.

Dosage de l'azote dans les farines,
par MM. A. DANGOUMAU et R. CASTAGNOU.

Par suite de l'actuelle impossibilité de doser par le procédé de Kjeldahl certaines formes de l'azote organique on est conduit dans la recherche, à vérifier la valeur des résultats par rapport à la méthode exacte de Dumas.

Dans le cas particulier de la farine de froment des auteurs tels que : Lemoigne, Devaux et Monguillon ont trouvé au cours d'une telle confrontation un déficit atteignant 16 0/0 pour l'azote dosé par le Kjeldahl.

Au contraire Alquier obtient des valeurs très voisines en appliquant les deux méthodes.

A la suite de ces auteurs nous avons entrepris l'étude systématique des diverses techniques appliquant le dosage de Kjeldahl à la détermination de l'azote organique total de la farine.

Nous avons obtenu des chiffres très concordants. Les techniques ne se différenciaient au point de vue pratique que par la longueur plus ou moins grande des opérations. La comparaison des valeurs ainsi obtenues par rapport à la méthode de Dumas nous a donné des résultats satisfaisants.

Valeur maxima au Kjeldahl.....	1,65 0/0
— au Dumas.....	1,67
Valeur minima au Kjeldahl.....	1,55 0/0
— au Dumas.....	1,62
Valeur moyenne au Kjeldahl.....	1,64 0/0
— au Dumas.....	1,65

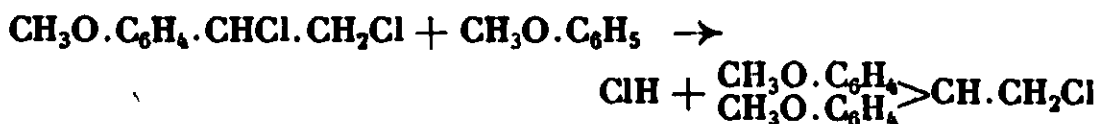
Condensation de l'aldéhyde monochloracétique avec l'anisol en milieu chlorhydrique : Synthèse du para-méthoxy-(α . β -dichloréthyl)-benzène ; passage à l' α et au β -chloro-para-méthoxy styrolènes.
par MM. R. QUELET et J. ALLARD.

En condensant, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, l'aldéhyde monochloracétique pris sous forme de son acétal, avec l'anisol, les auteurs ont obtenu le para-méthoxy-(α . β -dichloroéthyl)-benzène (I).



L'addition des catalyseurs de déshydratation (PO_4H_3 , Cl_2Zn), n'accroît pas les rendements en dichlorure qui dans tous les essais effectués n'ont pas dépassé 35 0/0.

La distillation sous pression réduite ne permet pas d'isoler le dichlorure pur ; celui-ci se décompose partiellement en perdant ClH pour donner un para-méthoxy- β -chloro styrolène (II), F. 32°. Il reste dans le ballon un résidu constitué par du 44'-diméthoxystilbène composé bien connu fondant à 212°. Le mécanisme de formation de ce dernier n'est pas encore élucidé ; on peut supposer qu'il résulte de la transformation sous l'action de la chaleur du di 1.1-(paraméthoxyphényl)-chloro-2-éthane qui normalement doit prendre naissance lors de la condensation par suite de la réaction secondaire habituelle :



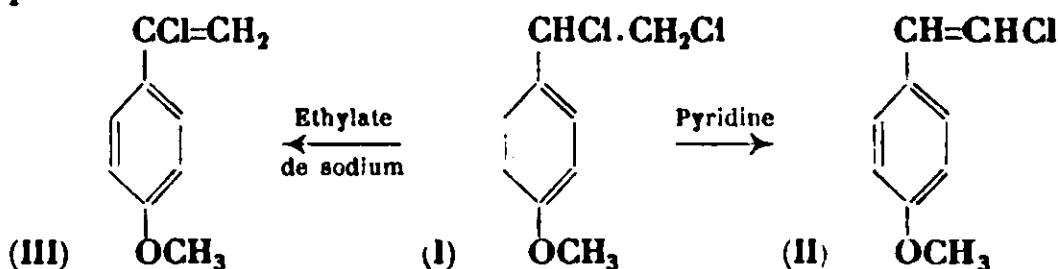
Par chauffage, il y aurait perte de ClH et transposition moléculaire.

Action de la pyridine. — En traitant par la pyridine le mélange résultant de la condensation, on obtient comme produit principal le para-méthoxy- β -chloro styrolène, F. 32°, (II) composé très stable à odeur d'anéthol, résistant sous la pression normale aux réactifs d'hydrolyse et d'acétylation. Il avait déjà été obtenu par Borsche et Heimbürger (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1915, 48, 456) à partir de l'acide para-méthoxycinnamique.

Les eaux-mères de cristallisation de ce chlorure fournissent une fraction liquide dont la composition correspond encore à celle d'un chloro-méthoxy-styrolène et qui ne donne par oxydation permanganique que de l'acide anisique. Il est possible que ce liquide renferme le stéréoisomère du chlorure F. 32° ; l'étude entreprise ne permet pas encore de l'affirmer.

Enfin on trouve dans le mélange résultant de l'action de la pyridine du 44'-diméthoxystilbène.

Action de l'éthylate de sodium. — L'éthylate de sodium réagissant sur le mélange brut renfermant le para-méthoxy-(α,β -dichloroéthyl)-benzène fournit deux produits : le para-méthoxy- α -chloro styrolène (III) et le di-1.1-(paraméthoxyphényl)-éthylène, F. 143°, lequel avait été obtenu autrement par Gattermann (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1889, 22, 1132) dans l'action du chlorure d'acétyle sur l'anisol en présence de chlorure d'aluminium.



Le para-méthoxy- α -chloro styrolène est un composé très altérable. Fraîchement distillé, il cristallise en paillettes blanches fondant à 45° qui ne se conservent qu'en tube scellé à l'abri de l'oxygène. Abandonné à l'air, il brunit très rapidement et ne tarde pas à dégager de l'acide chlorhydrique. Au bout de quelques jours il est transformé en une masse rouge de laquelle on a pu extraire un colorant rouge légèrement soluble dans l'eau et doué en solution alcoolique ou acétique d'une intense fluorescence verte. Des recherches sont en cours en vue de déterminer sa constitution.

Le para-méthoxy- α -chloro styrolène se forme également, mais avec un plus faible rendement, dans l'action de la potasse alcoolique sur le para-méthoxy-(α,β -dichloroéthyl)-benzène.

Sur quelques dérivés du nitrile bromo-5 méthoxy-2 phénylacétique.
par M. M. PATY.

Par double décomposition entre le bromo-5 méthoxy-2 α -chloro-toluène et le chlorure de potassium, on peut préparer le nitrile bromo-5 méthoxy-2 phénylacétique soit en milieu hydro-alcoolique, avec un rendement quantitatif, soit en milieu hydro-acétonique, avec un rendement moins bon, et au bout d'un temps beaucoup plus long.

Ce nitrile peut à son tour servir de matière première pour la préparation de nombreux dérivés, obtenus avec de très bons rendements.

1° Son hydratation par SO_4H_2 légèrement dilué donne l'amide correspondante avec un rendement quantitatif : aiguilles (alcool, benzène), F. 170°.

2° Traité par la potasse alcoolique, il conduit à l'acide : aiguilles (alcool dilué), F. 135°. Rendement : 92 0/0.

Celui-ci, chauffé sous la pression atmosphérique, perd de l'eau dès 285° en donnant l'anhydride : aiguilles (alcool dilué), F. 166°, 5. Cette propriété, non encore signalée pour un mono-acide, est sans doute due à la présence du brome dans la molécule.

3° Un courant d'acide chlorhydrique gazeux passant à 0° dans des

solutions alcooliques du nitrile permet d'obtenir les esters :

Ester méthylique : liquide ; Eb_{18} : 171-173°, $n_D^{20} = 1,5520$, $d_4^{20} = 1,473$; rendement : 64,8 0/0.

Ester éthylique : liquide ; Eb_{18} : 176-177°,5, $n_D^{20} = 1,5415$, $d_4^{20} = 1,402$; rendement : 61 0/0.

Ester propylique : liquide ; Eb_{18} : 185-186°, $n_D^{20} = 1,5320$, $d_4^{20} = 1,349$; rendement : 51 0/0.

Ester benzylique : solide ; petits octaèdres (alcool), F. 50° ; rendement : 22 0/0.

Il y a en même temps formation de l'acide lui-même, que l'on retrouve dans les résidus de distillation sous forme de l'anhydride.

4° Par action de l'amidure de sodium en milieu étheré anhydre, puis traitement de la combinaison sodée obtenue par les halogénures d'alcoyle, on obtient avec de bons rendements les homologues du nitrile initial, d'où l'on peut ensuite passer aux nitriles disubstitués :

Nitrile bromo-5 méthoxy-2 phényl-méthyl-acétique : liquide ; Eb_{14} : 174-176° ; $n_D^{20} = 1,5517$, $d_4^{20} = 1,393$; rendement : 76 0/0 ;

Nitrile bromo-5 méthoxy-2 phényl-éthyl-acétique : liquide ; Eb_{14} : 179-181° ; $n_D^{20} = 1,5490$, $d_4^{20} = 1,359$; rendement : 76 0/0 ;

Nitrile bromo-5 méthoxy-2 phényl-propyl-acétique : solide, reste facilement en surfusion ; prismes (alcool, éther) ; F. 49° ; Eb_{14} : 186-187°,5 ; rendement : 88 0/0 ;

Nitrile bromo-5 méthoxy-2 phényl-diéthyl-acétique : solide, reste facilement en surfusion ; prismes (alcool) ; F. 58° ; Eb_{14} : 189-191°,5 ; rendement : 81 0/0 ;

Nitrile bromo-5 méthoxy-2 phényl-méthyl-propyl-acétique : liquide incristallisable ; Eb_{14} : 191-191°,5 ; $n_D^{20} = 1,5345$; $d_4^{20} = 1,253$; rendement : 81 0/0.

Ces nitriles, hydratés par l'acide sulfurique légèrement dilué donnent les amides correspondantes :

Amide bromo-5 méthoxy-2 phényl-éthyl-acétique : aiguilles (éther ordinaire), F. 101° ; rendement quantitatif.

Traités par la potasse alcoolique, ils donnent les amides (20 0/0) et surtout les acides correspondants :

Acide bromo-5 méthoxy-2 phényl-éthyl-acétique : aiguilles (eau), F. 93°,5 ; rendement : 75 0/0 ;

5° L'action de l'amidure de sodium sur le nitrile bromo-5 méthoxy-2 phénylacétique et ses dérivés mono-substitués est moins vive que ne l'avaient constaté Bodroux et Taboury pour le cyanure de benzyle. Au contraire méthyl-5 méthoxy-2 phénylacétique, préparé par J. Ducasse, réagit dès la température ordinaire, et la réaction est nettement exothermique et rapide, comme avec le cyanure de benzyle.

J'ai ainsi préparé le *nitrile méthyl-5 méthoxy-2 phényl-méthyl-acétique* : liquide huileux ; Eb_{15} : 142-144°, $n_D^{20} = 1,5190$; $d_4^{20} = 1,035$; rendement 79 0/0.

Le brome fixé sur le noyau diminue donc le caractère électro-négatif de celui-ci et, par suite, le caractère acide des deux atomes d'hydrogène situés entre le noyau et le groupement fonctionnel -CN du nitrile.

Un mémoire détaillé paraîtra prochainement.

Hydrogénation des quelques nitriles par le nickel de Raney,
par M. M. PATY.

Ayant voulu, à partir du bromo-5 méthoxy-2 phénylacétonitrile, préparer la bromo-5 méthoxy-2 β -phényléthylamine, j'ai d'abord essayé de l'hydrogéner par le sodium et l'alcool absolu. Cette méthode est trop brutale, et, par suite du départ du brome, conduit à la méthoxy-2 β -phényléthylamine : liquide huileux ; E_b_{760} : 236-237° ; chlorhydrate : F. 141°.

J'ai alors essayé de réaliser l'hydrogénation en présence d'un catalyseur.

Le noir de platine a été inopérant en solution alcoolique.

Le nickel de Raney conduit à une absorption d'hydrogène égale à la quantité théorique ; mais, à la température ordinaire, il se produit des réactions secondaires qui empêchent la formation de l'amide primaire.

Au contraire, à la température ordinaire, le nickel de Raney permet d'obtenir quantitativement :

A partir de l'acétonitrile, la mono-éthylamine : chlorhydrate déliquescent à l'air, F. 76° ;

A partir du cyanure de benzyle, la β -phényléthylamine : liquide à odeur caractéristique, E_b_{760} : 198-202° ; $n_D^{20} = 1,5295$; $d_4^{20} = 0,960$; chlorhydrate : lamelles (alcool absolu), F. 217°.

Dans le cas du nitrile bromo-5 méthoxy-2 phénylacétique, il faudrait arriver à réaliser une vitesse d'hydrogénation comparable à celles que l'on obtient pour l'acétonitrile et pour le cyanure de benzyle ; pour ces deux nitriles la réaction est pratiquement achevée en une heure, alors que pour l'autre, à la température ordinaire, l'absorption du volume théorique d'hydrogène nécessite plus de deux heures. C'est dans ce sens que je poursuis mes recherches.

L'acide malique dans les moûts et les vins de Bordeaux,
par MM. J. RIBÉREAU-GAYON et E. PEYNAUD.

La connaissance de la teneur en anion malique possède en œnologie une grande importance. Elle définit, presque à elle seule, l'état de maturation du raisin, et dans une large mesure, la qualité du vin. La verdeur des vins de certaines années dont l'été a été froid, le caractère acerbe des vins jeunes, lui sont dus, en effet.

On sait que depuis le raisin vert, jusqu'au vin vieux, par les étapes de la maturation (phénomène de la respiration cellulaire) et des fermentations alcoolique et malolactique, la proportion de l'anion malique subit une série de diminutions qui l'amènent jusqu'à zéro ou presque, dans les vins non sulfités. Nous avons étudié ces trois côtés du métabolisme malique, à l'aide de la méthode spécifique, dont nous avons précédemment donné le principe (1), et qui est basée sur la production d'une molécule d'éthanal à partir d'une molécule d'acide malique, par oxydation manganique ménagée effectuée à p_H 3,2. De plus, des documents ont été rassemblés sur les doses que possèdent les grands vins de Bordeaux.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1938.

Dans le raisin, l'acide malique se conduit certainement comme l'élément le plus variable dans le temps et d'un cépage à l'autre. Nous en donnerons deux exemples : cet acide est passé, chez le raisin Merlot, de 277 milliéquivalents par litre de moût dosés à l'époque de la véraison à 19 milliéquivalents au moment des vendanges. D'autre part, le moût de Malbec possède à la maturité quatre fois plus d'anion malique que le moût de Sémillon, le cépage Petit Verdot et certains cépages communs sont encore plus riches en acide malique que le Malbec.

Dans des fermentations pures de moûts différents effectuées avec une levure de Médoc, 10 à 15 0/0 de l'acide malique présent dans le milieu ont disparu, fait déjà signalé par d'autres auteurs. Pratiquement de telles diminutions par la levure alcoolique ne sont pas négligeables, et dans un moût acide, la perte a pu dépasser 1 g. par litre.

La désacidification du vin qui résulte de la fermentation lactique de l'acide malique, à laquelle on donne parfois le nom de désacidification biologique, est un phénomène tout à fait universel, auquel on doit l'assouplissement des vins jeunes et sans lequel il n'y aurait guère de grands vins rouges. On sait qu'une molécule d'acide malique conduit à la formation d'une molécule d'acide lactique, avec une perte d'une fonction acide. Il ne reste dans le vin, à la suite de cette fermentation bactérienne que des traces d'anion malique; parfois même, quand les conditions sont particulièrement favorables (p_H élevés, absence de SO_2), il peut disparaître complètement.

Les vins sulfités, comme les vins blancs de Bordeaux, conservent au contraire leur acide malique; on peut distinguer parmi eux, à leur teneur plus élevée, les vins des années de maturation médiocre.

Un grand nombre d'analyses appliquées à des vins de la Gironde, nous a donné les chiffres moyens et les chiffres extrêmes suivants en milliéquivalents par litre :

	Teneurs moyennes	Teneurs extrêmes
Vins blancs sulfités.....	20,6	4,2 à 50,8
Vins rouges vieux.....	2,7	0,0 à 8,0

Nous donnons l'exemple du vin rouge de l'année 1938 examiné en avril 1938 comparativement au même vin stérilisé à l'origine par chauffage.

	Sucre (g. p. l.)	p_H	Ac. libres	Ac. volatils	Ac. tartrique	Ac. malique	Ac. citrique	Ac. lactique	Alcalinité des cendres	Glycérol	NH_4
Stérilisé.....	1,9	3,45	117	6,2	28,3	75,1	5,8	7,5	38,0	80,2	5
Non stérilisé.....	1,4	3,67	80	10,6	28,1	5,0	0,9	40,4	40,5	79,8	7

Il est aisé de vérifier que la variation de l'acidité libre totale est égale, à très peu près, à la somme algébrique des variations de chacun des acides, ce qui constitue une preuve de l'exactitude des méthodes. (La même vérification a été effectuée sur une vingtaine de vins).

Société chimique de France. — Section de Nancy

SÉANCES DES 6, 7 ET 8 JUIN 1938.

(Congrès des Sociétés Savantes de l'Est.)

Présidence de M. COURTOT, Président.

CONFÉRENCES.

Une étape vers la découverte des gaz. Air vital, principe de combustion, par M. CHEVALLIER, professeur à la Faculté des Sciences de Nancy.

« *Le manganèse et le soufre dans les fontes et les aciers. Emploi méthodique de CO_3Na_2 pour désulfurer la fonte Thomas liquide à la sortie du haut-fourneau. Conséquences pour le traitement au haut-fourneau du minerai de fer siliceux à basse teneur en fer* », par M. SEIGLE, professeur à l'Ecole Supérieure de Métallurgie et des Mines.

COMMUNICATIONS.

Produits de crotonisation. Dérivés du furfural et dérivés de l'aldéhyde benzoïque, par MM. URION et BRUNEL.

Nous avons indiqué dans une précédente note une méthode de préparation des produits de crotonisation à partir du furfural. Le même procédé a été appliqué à la crotonisation de l'aldéhyde benzoïque avec différents aldéhydes aliphatiques (éthanal, propanal, butanal, oenanthal). On opère en milieu hétérogène, le mélange d'aldéhydes étant agité à froid avec une solution de CO_3K_2 à 40 0/0 additionnée de quantités variables de soude. Le rendement atteint encore 30 0/0 avec les termes élevés.

Les aldéhydes dérivés du furfural ont été oxydés par NO_3Ag en milieu alcalin et les acides obtenus transformés en éther méthyliques. Pour tous les termes on a déterminé les indices en fonction de la longueur d'onde, tracé les courbes $n_\lambda = f(\lambda)$, calculé les dispersions : $\frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$, les réfractions moléculaires et les parachors. Les indices des éthers-sels sont beaucoup plus faibles que ceux des aldéhydes correspondants. Les dispersions sont également beaucoup moindres (10,87 pour l' α -méthyl- β -furyl-acroléine et 15,24 pour l'éther méthylique de l'acide α -méthyl- β -furyl-acrylique).

Pour les dérivés de l'aldéhyde benzoïque, les parachors donnent

des valeurs en accord avec la théorie. Les réfractions moléculaires accusent une exaltation qui diminue quand on s'élève dans la série ($\Delta R.M.$: 4,67 pour le dérivé de l'éthanal et $\Delta R.M.$: 2,28 pour le dérivé de l'oenanthol).

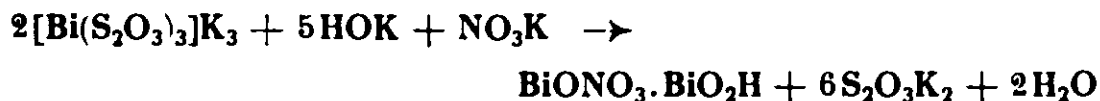
La comparaison des termes à même chaîne latérale dans les deux séries furylique et benzénique donne les résultats suivants :

$\Delta R.M.$ plus faible dans le deuxième cas (3,6 au lieu de 2,3 pour les dérivés de l'oenanthol), indices dans le violet plus faible. (1,594 et 1,573 pour $R : C_5H_{11}$ et 1,698 et 1,680 pour $R : CH_3$) ; dispersion plus faible ; la dispersion décroissant plus rapidement quand on s'élève dans la série furylique que quand on s'élève dans la série benzénique.

Méthode de titrage alcalimétrique du bismuth,
par M. L. MALAPRADE.

a) On amène la solution *nitrique* de sel de bismuth à neutralité au rouge de méthyle, en présence d'un gros excès d'hyposulfite de sodium, sous forme de $[Bi(S_2O_3)_3]K_3$.

b) On décompose le complexe à froid, en présence de *phénolphtaléine* par une solution titrée de potasse, jusqu'à virage. La réaction est :



Les virages sont nets à 1 goutte près avec HOK 0,2 M.

2,500 HOK $\rightarrow$ 1 Bi. Coefficient expérimental, moyenne de huit expériences : 2,496, avec 2,513 et 2,486 comme écarts maxima.

Le mode opératoire évitant l'action destructive des acides forts sur l'hyposulfite, et l'influence de l'acide carbonique sur le titrage, sera donné dans une note au *Bulletin*.

Vitesses d'oximation dans des milieux tampons,
par M. ANZIANI.

Poursuivant l'étude des vitesses d'oximation des aldéhydes, M. J. ANZIANI, expose les résultats qu'il a obtenus sur l'acétophénone, l'éthyl- et la diméthylacétophénone en effectuant cette réaction dans quelques tampons.

Ceux-ci sont constitués par des solutions de phénol, d'acides ou de bases organiques mélangés à leurs sels dans de l'alcool aqueux à 50 0/0. Les p_H furent déterminés au moyen de l'électrode de verre de Thomson.

Dans le tableau suivant, sont indiqués en face de chaque p_H les temps en minutes nécessaires à l'obtention de 30 0/0 d'oxime lorsqu'on fait agir 2 molécules d'hydroxylamine $C=N/10$ sur une molécule d'aldéhyde $C=N/20$ à la température de 0°.

p_H	Acétophénone	Ethyl- acétophénone	Diméthyl- acétophénone
4	8	13	42
4,2	6	9	24
5,1	7		
5,2	7	11	35
5,3	24	55	175
8,7	600		
9,7	140		

Vitesses de formation des semicarbazones et des phénylhydrazones, par M. ANZIANI.

M. P. ANZIANI expose les résultats qu'il a obtenus dans l'étude de la vitesse de réaction du chlorhydrate de semicarbazone et du chlorhydrate de phénylhydrazine sur quelques aldéhydes et cétones en présence de quantités variables de soude.

Les mesures furent effectuées à 0° dans l'alcool aqueux à 50 0/0 en faisant agir sur une molécule d'aldéhyde ou de cétone $C=N/20$, 2 molécules de chlorhydrate $C=N/10$ seul ou en présence de 1,2, 2 ou 3 molécules de soude.

Dans le tableau suivant sont indiqués les temps en minutes nécessaires à l'obtention de 30 0/0 de semicarbazones ou de phénylhydrazones.

Corps	Nombre de molécules de soude			
	0	1,2	2	3
<i>1. Semicarbazones.</i>				
Oenanthol.....	1	1	30	12
Pipéronal.....	3	1	Non déterminable	60
Cyclohexanone.....	1	1	180	180
Acétophénono.....	18	11	n. d.	n. d.
Ethylacétophénone....	80	50	n. d.	n. d.
<i>2. Phénylhydrazones.</i>				
Pipéronal.....	10	1	120	30
Cyclohexanone.....	7	1	12	20
Acétophénone.....	420	10	n. d.	250

Comme dans le cas de formation des oximes on constate ici également que c'est la base bleu qui présente la vitesse la plus faible.

Il paraît avantageux d'utiliser pour la préparation des semicarbazones et des phénylhydrazones le mélange de 2 molécules de chlorhydrate et de 1,2 molécules de soude, celui-ci présentant le maximum de stabilité et donnant la plus grande vitesse.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 139. — Structure et propriétés des molécules (*).
III. Energie des liaisons et saturation des molécules;
par Vladimir RASUMOVSKIJ.

(13.1.1938.)

La découverte de la relation entre la durée de séjour et le degré de rapprochement des électrons vers les noyaux des atomes et leur degré de mise en doublets permet d'établir deux relations fondamentales pour toute la Chimie, à savoir la relation entre la valence maxima et la valence active des atomes et la relation entre la structure des molécules et l'énergie de leurs liaisons principales et de coordination.

Les liaisons de valence existant au sein des molécules se réalisent par les électrons de valence, tant accouplés que libres en circulation incessante.

Le processus de mise en doublets (accouplement) des électrons est un processus exothermique tendant à la formation d'un système électronique stable s'accompagnant d'un dégagement d'énergie maximum.

De ce fait, la réserve d'énergie est bien plus grande dans les électrons de valence libres que dans les doublets. Donc, plus les électrons de valence sont accouplés dans la molécule, plus fortement doivent y être saturées les liaisons de valence.

Il dérive de là que la non-saturation des molécules est déterminée non pas par le nombre des électrons de valence libres, mais rien que par leur degré de mise en doublets. De la sorte, deux molécules quelconques, à nombre égal d'électrons de valence libres, peuvent présenter des degrés de saturation différents.

En provoquant, par l'introduction de divers radicaux ou d'atomes ou par l'action d'influences externes, des changements du degré de mise en doublets des électrons de valence nous pouvons faire varier la saturation de la molécule et en même temps faire augmenter ou diminuer l'intensité ou la non-saturation de ses liaisons de valence.

Le degré de saturation des molécules tout comme leur degré d'ionisation est caractérisé par la durée de séjour et le degré de rapprochement des électrons de valence vers les noyaux des atomes.

Durée de séjour et degré de rapprochement des électrons de

(*) V. RASUMOVSKIJ, *Bull. Soc. Chim. de France*, 1938, 5, 233-256.

valence vers les atomes, dans les molécules, sont d'autant plus grands que la différence de charges entre noyaux des atomes y est plus fortement exprimée ou que les forces de résistance au rapprochement des électrons en jeu de la part des atomes y sont moindres ou, autrement dit, que les électrons de valence sont plus fortement attirés par les noyaux des atomes.

L'accroissement de la mobilité des électrons s'accompagne dans les molécules d'une augmentation du degré de rapprochement des électrons de valence vers les atomes, ce qui entraîne un renforcement de l'action mutuelle des électrons de valence avec les noyaux desdits atomes, d'où résulte une réduction de la réserve d'énergie des électrons de valence et en même temps une prolongation des séjours des électrons de valence près des atomes intéressés.

Par conséquent, nous sommes amenés à reconnaître que dans les molécules la durée de séjour et le degré de rapprochement des électrons de valence vers les atomes ne constituent pas un facteur indépendant ou irréductible, mais dérivent, à leur tour, de la force d'attraction exercée sur les électrons par les noyaux de ces atomes (atomes accepteurs).

Chaque électron occupant au sein de l'atome un volume déterminé, plus les électrons de valence seront fortement attirés par les noyaux, plus sera compacte leur répartition dans les atomes et plus grande sera leur mesure de mise en doublets.

Nous pouvons en conclure que plus sera forte la différence de charges entre les atomes se combinant ou plus sera grande la charge de l'atome accepteur, d'autant moindre devra être l'énergie et l'activité (non-saturation) des liaisons de valence de l'atome et d'autant plus fortement sera marqué dans les molécules l'écart entre la valence active des atomes et leur valence maxima.

La différence de charges entre les noyaux du chlore et de l'oxygène est très petite, tandis qu'elle est très grande pour les noyaux du chlore et de l'hydrogène.

Conformément à cela le chlore manifeste à l'égard de l'oxygène une valence active correspondant à la valence maxima, ce qui est observé dans le cas du composé oxygéné du chlore - Cl_2O_7 .

Par contre, relativement au sodium le chlore met en œuvre dans la molécule de ClNa une valence active sept fois moindre que sa valence maxima. Pour la même raison le soufre dans les composés du type de SO_3 et SF_6 apparaît comme hexavalent, tandis que dans ceux du type de Na_2S , CaS , BaS il est bivalent.

Comme il a été dit, le degré de mise en doublets des électrons de valence dans les molécules est déterminé, outre la différence de charges entre atomes, par la résistance opposée par les atomes au rapprochement des électrons de valence, ainsi que par la mobilité des électrons de valence mêmes.

La dépendance réciproque entre le changement d'activité des liaisons de valence et la force de résistance des atomes au rapprochement des électrons de valence se manifeste d'une façon saillante dans toute la chimie des composés organiques. D'autre part, le parallélisme entre le changement d'activité des liaisons de valence et la mobilité des électrons de valence ou les influences externes

ioniques ou thermiques peut être observé dans toutes les réactions et transformations de la matière.

Ce parallélisme a été mis en relief d'une façon frappante par les recherches de W. Biltz (1) sur le changement de la valence des atomes dans la série des oxydes métalliques. Il est permis de conclure de cela que dans les molécules le défaut de correspondance entre la valence active et la valence maxima des atomes tient aux différents degrés de mise en doublets de leurs électrons de valence ou, autrement dit, à l'inégale intensité (non-saturation) de leurs liaisons de valence.

La divergence entre la valence maxima et la valence active des éléments tient de même à la différence des degrés de mise en doublets des électrons de valence de leurs atomes. Or, cette grandeur est en dépendance directe de la structure intime des atomes et est d'autant plus grande que la charge des noyaux de ces derniers est plus élevée, c'est-à-dire que l'action mutuelle des électrons de valence avec le noyau s'exerce avec plus d'intensité au sein de l'atome.

De cette façon, dans les atomes à valences élevées, le degré de mise en doublets des électrons de valence libres doit être beaucoup plus grand que dans les atomes à basse valence. Et nous voyons s'accorder pleinement avec cette conclusion les faits bien connus que plus est élevée la valence maxima des éléments, plus basse est leur valence active, et que, dans une série d'éléments à valence maxima égale, la valence active baisse avec l'augmentation de la charge des noyaux des atomes.

Ainsi, la valence maxima du zinc, du cadmium et du mercure est égale à deux.

Toutefois, la charge du noyau étant plus grande chez le mercure que chez le cadmium et le zinc, le mercure figure dans ses composés comme élément monovalent aussi bien que comme élément divalent. Quant au zinc et au cadmium, ils sont divalents dans tous leurs composés.

L'aluminium, le gallium, l'indium et le thallium ont la même valence maxima. La charge du noyau est bien moindre pour l'aluminium que pour le gallium, l'indium et surtout pour le thallium. Eu égard à ces faits nous devons nous attendre à trouver, parmi les composés de ce groupe d'éléments, le plus grand écart entre la valence maxima et la valence active dans les composés du thallium.

Et, en effet, dans les composés halogénés, le thallium figure d'ordinaire à titre d'élément monovalent et l'aluminium en qualité d'élément trivalent.

Quoique le carbone, le silicium, le germanium, l'étain et le plomb aient la même valence maxima, la charge du noyau est différente dans ces éléments et se trouve être la plus grande pour le plomb. C'est pour cela que les composés organiques et ceux du silicium sont de préférence des dérivés du carbone et du silicium quadrivalents, le germanium et l'étain se présentent dans leurs composés comme éléments divalents et quadrivalents, tandis que le plomb apparaît dans ses composés principalement comme élément divalent.

Dans la série des éléments N, P, As, Sb, Bi tous les termes ont une valence maxima égale à 5. La charge du noyau étant la plus grande chez le bismuth, cet élément figure ordinairement dans ses composés comme trivalent. Les composés de l'antimoine pentavalent sont peu stables et se transforment en composés d'antimoine trivalent.

D'autre part, les composés du phosphore et surtout de l'azote pentavalent sont caractérisés par la stabilité qu'on leur connaît.

La valence maxima du chrome, du molybdène et du tungstène est égale à six. La charge du noyau du tungstène étant la plus forte, l'activité des éléments en question baisse du chrome au tungstène.

Dans la série des halogènes la charge du noyau croît du fluor à l'iode. Pour cette raison le fluor se combine directement avec presque tous les éléments, tandis que l'iode n'en fait autant qu'avec un nombre assez borné d'éléments. Pour la même raison le fluor déplace de leurs composés halogénés non seulement Br et I, mais même le chlore.

Le fer, le cobalt et le nickel ont leur valence maxima égale à huit. La charge du noyau est la plus grande chez le nickel. Or, on sait que Ni, dans ses composés, est de préférence bivalent, tandis que les combinaisons du fer sont d'ordinaire au même titre des dérivés du fer bivalent et trivalent et parfois quadrivalent.

Une régularité toute pareille s'observe aussi pour le groupe du platine.

Nous voici arrivés à établir des rapports entre le degré de mise en doublets des électrons de valence, l'activité des liaisons de valence des molécules et la position des éléments dans le système périodique.

La question se pose de savoir si le degré de mise en doublets des électrons libres est le même pour toutes les valences actives ou si l'intensité de toutes les liaisons actives des atomes et des molécules est la même.

Dans les atomes à valence élevée et dans les atomes de molécules à liaisons doubles et multiples chaque couple d'électrons de valence se trouve à une distance différente du noyau et partant présente une intensité différente de l'action mutuelle avec ce dernier.

De là la conclusion s'impose que dans les atomes à valence élevée et dans les molécules non-saturées chaque couple d'électrons de valence a en propre une solidité différente et un régime de circulation différent.

Par conséquent, si un atome possède deux doublets de valence, la caractéristique énergétique de l'un de ces doublets d'électrons doit différer de celle de l'autre doublet. Il est vrai que les caractéristiques énergétiques, ou mesures de mise en doublet de chaque paire d'électrons de valence libres, peuvent être très proches l'une de l'autre, mais sans qu'elles soient jamais rigoureusement égales.

Si chaque paire d'électrons de valence de l'atome et de la molécule a son degré de mise en doublets particulier qui lui est propre, il en découle que deux liaisons de valence quelconques dans la

molécule doivent posséder des réserves d'énergie inégales. Aussi, bien qu'à la formation des molécules à liaisons doubles et multiples il se produise un changement du degré de mise en doublets de tous les électrons de valence, chaque liaison prise séparément a cependant sa provision d'énergie strictement déterminée, l'énergie d'une liaison double n'étant guère équivalente à la somme des énergies de deux liaisons simples.

C'est en partant de ces considérations que nous introduisons pour le couple d'électrons des liaisons doubles et multiples présentant un degré de mise en doublets plus élevé une désignation sous forme de flèche : $\rightarrow$

Quant au deuxième couple (et au troisième) d'électrons de ces mêmes liaisons, afin de souligner leur moindre degré de mise en doublets que pour le premier couple, nous y appliquons une désignation en forme d'une flèche munie d'un petit rond par électron : $-\bigcirc\rightarrow$

De la sorte nous représentons une liaison double sous forme d'une flèche simple et de deux flèches à ronds.

On voit aisément que plus forte sera dans des molécules à doubles liaisons l'accroissement du degré de mise en doublets des électrons de valence, d'autant plus faiblement exprimée sera la différence de saturation de leurs deux liaisons et, par conséquent, sera moindre l'intensité des doubles liaisons (*) dans les molécules données.

Inversement, plus sera faible, dans des molécules à doubles liaisons, l'augmentation du degré d'accouplement des électrons de valence, d'autant plus vivement sera exprimée l'inégalité des degrés de saturation des deux liaisons et partant sera plus grande l'intensité des doubles liaisons des molécules en question.

De la sorte, nous sommes amenés à établir l'existence d'un rapport entre la saturation des molécules et le degré de mise en doublets des électrons de valence.

Pour nous, le critérium essentiel du degré de mise en doublets des électrons de valence dans les molécules est donné par la durée de séjour et le degré de rapprochement des électrons de valence vers les atomes.

Par conséquent, ce sont encore ces mêmes durées de séjour et degrés de rapprochement qui devront nous servir de critérium pour l'intensité des liaisons de valence et pour le degré de saturation des molécules.

Proposons-nous d'étudier par le menu la relation de dépendance entre la durée de séjour et le degré de rapprochement des électrons de valence vers les atomes et la saturation des molécules. A cet effet, nous envisagerons parallèlement des molécules de structure différente et des molécules de structure semblable.

Dans le cas de molécules à doubles liaisons du type de MgO la différence de charge entre deux atomes voisins est assez fortement exprimée. Dans les molécules du type de R_2CO la différence

(*) Par le terme d'intensité de la valence ou de la liaison (de valence) nous entendons désigner le degré d'activité des liaisons de valence.

entre les charges de l'oxygène et du carbone est beaucoup plus faiblement exprimée que dans la molécule de MgO entre les charges de l'oxygène et du magnésium. C'est pour cette raison que dans la molécule de $\text{Mg} \begin{array}{c} \text{---O---} \\ \text{---O---} \end{array} \text{O}$ le degré de rapprochement et la durée de séjour des électrons de valence mis en doublets et libres (plus exactement, accouplés dans une moindre mesure) vers l'atome d'oxygène doivent être bien plus grands que dans la molécule de $\text{R}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{---O---} \\ \text{---O---} \end{array} \text{O}$

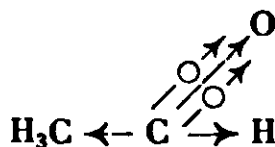
Par conséquent, la localisation des charges dans la molécule de MgO est beaucoup plus fixe que dans celle de R_2CO . Et puisque les degrés de mise en doublets des électrons de valence libres dans les molécules sont d'autant plus élevés que sont plus grands leurs durées de séjour et leurs degrés de rapprochement vers les atomes ou, autrement dit, que sont plus fixement localisées les charges dans la molécule, il s'ensuit que le degré de mise en doublets des électrons de valence libres (c'est-à-dire moins fortement accouplés) sera beaucoup plus élevé dans la molécule de MgO que dans celle de R_2CO .

D'accord avec ceci, la différence entre les degrés de saturation des deux liaisons de valence sera bien plus faiblement exprimée dans la molécule de MgO que dans celles du type général de R_2CO . En même temps l'intensité de la double liaison du groupe carbonyle sera bien plus élevée que celle de la double liaison de l'oxyde de magnésium.

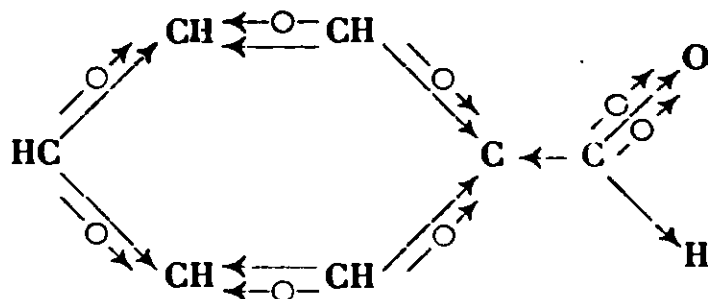
Pour cette raison le degré de saturation de la molécule de MgO sera bien plus élevé que pour les molécules du type de R_2CO .

Il n'est que naturel que le degré d'accouplement des électrons de valence libres ou l'intensité de la valence libre du groupe carbonyle ne puisse être égale pour toutes les molécules contenant le groupe CO , mais doit changer au passage d'un type de molécules à un autre type.

Dans la molécule polaire d'acétaldéhyde l'atome de carbone du groupe carbonyle se trouve en liaison immédiate avec l'atome de carbone du groupe CH_3 :



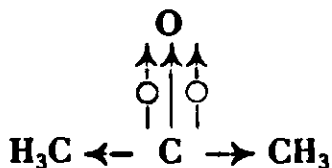
Par contre, dans la molécule polaire de benzaldéhyde l'atome de carbone du carbonyle est lié immédiatement à l'atome de carbone non hydrogéné du noyau benzénique :



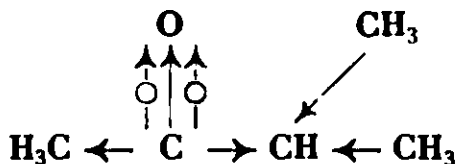
La durée de séjour et le degré de rapprochement des électrons de valence vers l'atome de carbone non hydrogéné sont bien plus grands que vers l'atome de carbone du groupe CH_3 . De même, la grandeur des forces de résistance intramoléculaire et la localisation des charges dans la molécule de benzaldéhyde sont bien plus élevées que dans celle d'acétaldéhyde. Pour cette raison le degré de mise en doublets des électrons de valence libres du groupe carbonyle doit être bien plus grand dans la molécule de benzaldéhyde que dans celle d'acétaldéhyde.

Par conséquent, l'intensité de la valence libre dans le groupe carbonyle du benzaldéhyde doit être bien moindre que pour l'acétaldéhyde et, bien entendu, le degré de saturation du carbonyle du benzaldéhyde doit être beaucoup plus élevé que pour celui de l'acétaldéhyde. En rapport avec cela la polymérisation de la molécule du benzaldéhyde s'effectue beaucoup plus difficilement que pour la molécule d'acétaldéhyde [Ciamician (2)].

Tandis que dans la molécule polaire de l'acétone :



les électrons des deux liaisons de valence C-C se trouvent près des atomes de carbone des groupes CH_3 , dans la molécule polaire du méthyl-isopropylcétone :



les électrons de l'une des liaisons de valence se trouvent près de l'atome de carbone du groupe CH.

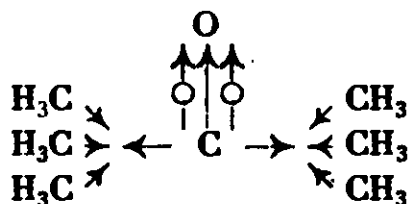
En vertu de ce que les durées de séjour et les degrés de rapprochement des électrons de valence de l'atome de carbone sont beaucoup plus grands pour le groupe CH que pour les groupes CH_3 , il est naturel que dans la molécule de méthyl-isopropylcétone la localisation des charges, la grandeur des forces de résistance intramoléculaire et partant le degré de mise en doublets des électrons de valence libres du groupe carbonyle soient beaucoup plus grands que dans la molécule d'acétone.

Il s'ensuit que la double liaison $\text{C}=\text{O}$ est beaucoup plus saturée dans la molécule de méthyl-isopropylcétone que dans celle de l'acétone.

En vertu de ce fait la molécule de méthyl-isopropylcétone de même que celles de l'éthyl-isopropylcétone et des autres cétones de structure analogue ne fixent pas à l'endroit de la double liaison le bisulfite de soude.

Cette déduction théorique trouve également une confirmation dans les travaux de Petrenko-Kritcenko (3).

Une augmentation plus forte encore de la saturation de la double liaison de valence $C=O$ doit se produire naturellement au passage de la molécule d'acétone à celle de l'hexaméthylacétone, dans laquelle les électrons des liaisons de valence $C-C$ sont plus fortement fixés aux atomes non hydrogénés du carbone :



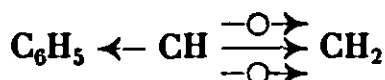
C'est pour cette raison que la double liaison $C=O$ est dans la molécule d'hexaméthylacétone, à la différence de la molécule d'acétone, une liaison double inerte [Haller et Bauer (4)].

Sur ces exemples nous voyons comment varie l'intensité de la valence libre du groupe carbonyle suivant les caractères particuliers de la structure des molécules.

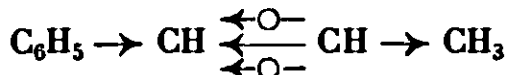
Si dans la molécule de MgO la différence de charges entre les atomes est beaucoup plus grande qu'entre les atomes du groupe carbonyle, la différence de charges entre les deux atomes de carbone dans les molécules du type de $R_2C=CR_2$, à son tour, doit être bien moindre que même dans les molécules du type de $R_2C=O$.

Aussi bien pouvons-nous trouver dans une série de molécules d'hydrocarbures non saturés à structure en chaîne et cyclique les plus subtiles gradations dans les changements d'intensité des valences libres ou des degrés de mise en doublets des électrons de valence libres.

Juxtaposons à titre d'exemple les molécules polaires du styrolène :



et du propényl-benzène :



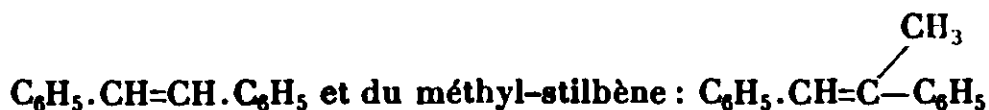
Les formules de ces molécules font voir que les électrons de valence relativement libres (c'est-à-dire, moins accouplés) se trouvent dans la molécule de styrolène près de l'atome de carbone du groupe CH_2 , tandis que dans celle du propényl-benzène ils sont situés près de l'atome de carbone du groupe CH .

Du fait que les durées de séjour et les degrés de rapprochement des électrons de valence vers les atomes de carbone des groupes méthine (CH) sont beaucoup plus grands que vers ceux des groupes méthylène (CH_2) on peut conclure que le degré de mise en doublets des électrons de valence libres et le degré de saturation de la molécule de propényl-benzène doit être de beaucoup plus grand que pour celle du styrolène.

Et, en effet, l'aptitude aux réactions d'addition et à la polymérisation

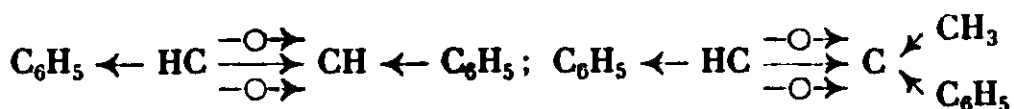
sation est bien plus fortement exprimée dans le styrolène que dans le propényl-benzène [Berthelot (5), Errera (6)].

Quoique les formules structurales du stilbène :



ne permettent pas d'en déduire une différence de saturation de leurs molécules, cependant les recherches spectroscopiques donnent des indications directes que la molécule de méthyl-stilbène est plus saturée que celle du stilbène.

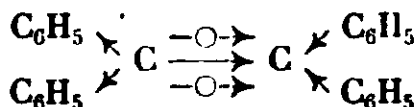
Considérons les formules électroniques :



La durée de séjour et le degré de rapprochement des électrons de valence vers les atomes de carbone des groupes CH sont moindres que vers les atomes de carbone non hydrogénés. Pour cette raison, dans la forme à polarité active de la molécule de méthyl-stilbène la distribution des charges sera plus fixe que dans la forme polaire active de la molécule de stilbène, de même que le degré de mise en doublets des électrons de valence de la molécule du méthyl-stilbène sera plus élevé que pour le stilbène.

De la sorte, eu égard au caractère des regroupements tautomériques des électrons au sein des molécules nous arrivons, en pleine conformité avec les données spectroscopiques, à la conclusion que le méthyl-stilbène est plus saturé que le stilbène.

Passons à une autre anomalie qui se rencontre dans le domaine des molécules organiques. On sait que l'éthylène présente le plus faible degré de saturation comparé aux hydrocarbures aromatiques. Toutefois, un dérivé de l'éthylène, le tétra-phényl-éthylène, fait preuve d'une saturation plus élevée que le benzène et que les autres hydrocarbures aromatiques et se rapproche par son caractère des hydrocarbures saturés de la série $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Cela tient à ce que la durée de séjour et le degré de rapprochement des électrons vers les atomes de carbone non hydrogénés sont considérablement plus grands que vers les atomes de carbone des groupes CH :



En outre un rôle important revient, dans le présent cas, au fait que les forces de résistance intramoléculaires sont, dans la molécule de tétra-phényl-éthylène, considérablement plus grandes que dans celle du benzène et incomparablement plus grandes que dans la molécule d'éthylène. Il est donc tout naturel que le degré de mise en doublets des électrons de valence libres et le degré de saturation soient dans la molécule de tétra-phényl-éthylène bien

plus grands que pour celle de l'éthylène [Bauer (7), Behr (8)]. De la aorte, si dans la série des composés à doubles liaisons éthyléniques la différence d'intensité entre la liaison libre (valence libre) et la deuxième liaison (doublet de valence) atteint sa valeur maximum pour la molécule d'éthylène, dans celle de tétra-phényl-éthylène, en revanche, cette différence est très faiblement exprimée.

D'une façon générale, il importe de dire ici que l'énergie des liaisons non saturées ou libres des atomes et des molécules correspond chaque fois à un degré bien déterminé de mise en doublets de leurs électrons de valence libres.

Ce degré de mise en doublets des électrons de valence libres qui caractérise les liaisons de valence des atomes comme des valences libres, nous l'appelons degré de mise en doublets ou d'accouplement critique. Le degré critique d'accouplement des électrons de valence change au passage d'une molécule à une autre, en fût-elle extrêmement proche par sa structure.

Lorsque le degré de mise en doublets des électrons de valence libres est inférieur à ce degré critique, l'intensité des valences libres des atomes et des molécules sera plus grande de façon correspondante.

Si, par contre, le degré d'accouplement des électrons de valence libres excède le degré critique donné, alors les électrons de valence des atomes et des molécules ne feront plus les liaisons de valence libres principales, mais ne rempliront que les fonctions de liaisons libres collatérales ou de coordination.

Il est évident que si nous faisons croître l'écart du degré d'accouplement des électrons de valence de sa valeur critique dans le sens de l'excès, il en résultera désormais un changement d'intensité des valences libres de coordination (collatérales) des atomes et molécules.

Par conséquent, la distinction essentielle séparant les forces ordinaires de liaison chimique d'avec les forces dites de van der Waals ou forces d'attraction des molécules ne réside que dans la différence de degré de mise en doublets des électrons de valence.

A leur tour, toutes les espèces de liaisons de van der Waals entre molécules se distinguent entre elles par le degré plus ou moins élevé de mise en doublets des électrons de valence pourvu que le degré initial dépasse la mesure critique.

A titre de preuve du bien-fondé de nos conclusions peuvent nous servir les recherches de Pfeiffer sur les passages réversibles des liaisons de valence principales à des liaisons collatérales [Pfeiffer (9)]. Quant à la dépendance entre le degré d'accouplement des électrons de valence et l'intensité des forces de van der Waals, elle se manifeste avec netteté dans les couches d'absorption polymoléculaires.

Le rapport déduit ci-dessus entre le degré d'accouplement des électrons de valence et l'intensité des liaisons principales et collatérales (de coordination) des atomes et molécules nous amène aux généralisations que voici :

1° Si le degré de mise en doublets des électrons de valence des atomes et molécules est tellement élevé que les couples électro-

niques en question ne représentent plus des valences principales actives, ceux-ci doivent nécessairement remplir le rôle de liaisons de valence collatérales (de coordination).

2° Si en passant d'atome à atome nous observons un accroissement de la valence maxima, la même régularité d'accroissement doit être en vigueur pour la valence de coordination des atomes.

Ce parallélisme prendra du relief à mesure que nous passerons des cristallohydrates d'atomes à valences basses à ceux d'atomes à valences élevées.

En partant de ce que dans les liaisons de coordination libres (non saturées), le degré d'accouplement des électrons de valence varie d'une liaison à l'autre, l'on peut conclure que dans les atomes et molécules chaque liaison de coordination a son intensité qui lui est propre en particulier. Naturellement, au fur et à mesure de la saturation des liaisons de coordination plus intenses dans les molécules, les liaisons collatérales moins intenses entrent aussi en action. Il va de soi que l'addition à la molécule d'autres molécules aux dépens des liaisons de coordination moins intenses doit se caractériser, aussi, par une tout autre solidité de l'addition.

Puisque dans les liaisons de coordination plus intenses le degré de mise en doublets des électrons est moindre que pour les liaisons de coordination moins intenses, la solidité de l'addition s'effectuant aux dépens de liaisons de coordination moins intenses doit être moindre que pour l'addition aux dépens de liaisons de coordination plus intenses.

En même temps, pour des additions successives à une molécule déterminée quelconque d'autres molécules identiques entre elles, l'effet thermique de la réaction, aussi, devra diminuer progressivement, puisque dans ces cas la liaison se réalisera par le jeu de valences de coordination à caractéristiques énergétiques décroissantes. Ces conclusions dérivant de notre théorie sont confirmées par les travaux de W. Biltz (10).

Comme l'ont montré les recherches de cet auteur, des additions successives aux molécules des halogénures de lithium de molécules d'ammoniaque s'accomplissent dans des conditions d'altération progressive de la solidité des liaisons s'établissant entre la molécule d'un halogénure quelconque du lithium et les molécules d'ammoniaque venant s'y ajouter.

Les travaux de W. Biltz ont fait voir également que dans la suite $\text{Cl}_2\text{Ba}.\text{NH}_3$, $\text{Cl}_2\text{Ba}.2\text{NH}_3$, ..., $\text{Cl}_2\text{Ba}.8\text{NH}_3$ la chaleur de formation des ammoniacates du chlorure de barium décroît progressivement dans une proportion déterminée à partir de $\text{Cl}_2\text{Ba}.\text{NH}_3$ jusqu'à $\text{Cl}_2\text{Ba}.8\text{NH}_3$.

Pour résumer ce qui vient d'être exposé au sujet de l'intensité des liaisons principales et de coordination et de la saturation des molécules, nous voyons qu'il existe tous les degrés de transition des molécules non saturées aux molécules saturées ainsi que des molécules à liaison principale aux molécules à liaison de coordination. Et, de plus, toute molécule non saturée peut, par un changement approprié du degré d'accouplement de ses électrons de valence, être amenée à l'état saturé, de même qu'il nous est loisible

de faire varier, dans des conditions déterminées, le degré de saturation dans les molécules saturées.

Et enfin, nous sommes en mesure aujourd'hui d'affirmer péremptoirement que le partage de la liaison chimique totale en liaison principale et en liaison de coordination doit être basé sur la différence d'énergie de ces liaisons et non sur le mode de formation du doublet par les électrons.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) W. BILTZ, *Z. Phys. Chem.*, 1909, 67, 561.
- (2) CIAMICIAN, *Ber.*, 1903, 36, 1675.
- (3) PETRENKO-KRITCHENKO, *Ber.*, 1901, 34, 1702; *Lieb. Ann.*, 1905, 341, 150 *J. prakt. Chem.*, 1910-1911.
- (4) HALLER et BAUER *Ann. Chim.*, 1913 (8), 28, 373; 29, 313.
- (5) M. BERTHELOT, *Bull. Soc. Chim. France*, 1886, 6, 294.
- (6) ERRERA, *Gazz. Chim. Italiana*, 1885, 14, 508.
- (7) BAUER, *Ber.*, 1904, 37, 317.
- (8) BEHR, *Ber.*, 1870, 3, 753.
- (9) P. PFRIFFER, *Ber.*, 1907, 40, 3126; *Z. anorg. allg. Chem.*, 1907, 58, 261.
- (10) W. BILTZ, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1923, 127, 15; 1923, 130, 93.

N° 140. — Structure et propriétés des molécules. IV. La dépendance entre la saturation et la polarité des molécules. Composés de poids moléculaire élevé; par Vladimir RASUMOVSKIJ.

(13.1.1938.)

La relation de dépendance entre la saturation et la polarité des molécules permet de prédire les propriétés des molécules et d'embrasser d'un point de vue unique tous les aspects de leur comportement chimique.

La même relation de dépendance conduit à l'établissement de rapports entre la structure des molécules, leur vitesse de polymérisation et le poids moléculaire des polymères.

Les récentes théories électroniques de la chimie qui ont acquis de nos jours une importance prépondérante en chimie organique se bornent à envisager les propriétés des molécules dans leur totalité du point de vue d'un seul facteur, à savoir la polarité, ne tenant guère compte de l'autre facteur des plus essentiels pour toute la chimie qu'est la saturation des molécules.

Il est évident qu'il ne saurait être question de traiter en même temps certaines propriétés de la matière du point de vue de la polarité et certaines autres du point de vue de la saturation des structures chimiques.

Polarité et saturation formant des termes intégrants d'une seule et même chaîne de phénomènes, il est absolument inadmissible d'opposer le facteur de polarité à celui de saturation.

Le problème fondamental qui se dresse devant nous est de trouver les rapports de dépendance mutuelle qui relient ces deux facteurs entre eux à l'effet d'embrasser d'une façon plus complète les divers aspects de chaque phénomène en chimie.

En chimie organique nous nous heurtons sans cesse à ce fait que les molécules polaires (c'est-à-dire à polarité active) telles que celles des aldéhydes et des cétones, à la différence des molécules non polaires (c'est-à-dire à polarité latente) comme celles des hydrocarbures éthyléniques, ne jouissent pas de la faculté de fixer sur la double liaison des halogènes et ne donnent pas de produits stables d'addition avec les molécules de ClH , de BrH , de NO_3H , de SO_4H_2 , etc. En outre, il est à souligner spécialement que la réaction d'addition aux liaisons $\text{C}=\text{O}$ s'effectue bien plus difficilement qu'aux liaisons $\text{C}=\text{C}$.

On sait en même temps que plus la polarité est élevée dans les molécules non saturées à liaisons $\text{C}=\text{C}$, plus faible est leur aptitude aux réactions d'addition.

Par exemple, la molécule du benzène est plus polaire que celle de l'éthylène. Cependant l'aptitude aux réactions d'addition est bien plus fortement exprimée dans le benzène. On sait également que les molécules faiblement polaires du type de l'aldéhyde acétique présentent une aptitude remarquable à la polymérisation, tandis que les molécules à polarité plus accusée du type de celles des aldéhydes benzoliques et triphényl-acétique ne se polymérisent que très difficilement.

Notons également que les molécules plus polaires de l'acétophénone et du benzophénone sont moins aptes aux réactions d'addition que celles moins polaires de l'acétone.

Il importe aussi de signaler que les molécules complexes du type de celles du tétrachloro-diamine-platine et du trinitro-triamine-cobalt, avec le passage de tous les radicaux d'acides à l'état ionique perdent l'aptitude à des additions ultérieures.

Considérons maintenant un phénomène de la plus grande portée, à savoir le fait que les molécules faiblement polaires des oxydes du type de Al_2O_3 et surtout de SiO_2 sont douées d'une grande aptitude à la polymérisation, tandis que les molécules fortement polaires des oxydes Na_2O et MgO sont peu enclines à la polymérisation.

La liaison entre la polarité des molécules et les propriétés de leurs polymères se manifeste également avec netteté dans les séries de composés organiques à poids moléculaire élevé.

Tout cela met en relief d'une façon saisissante l'existence d'une relation de dépendance immédiate entre la polarité et la saturation des molécules.

Nous avons montré qu'il y a lieu d'adopter comme facteur fondamental déterminant tout l'ensemble des propriétés des molécules la durée de séjour et le degré de rapprochement des électrons vers les atomes.

Par conséquent, la relation entre la saturation et la polarité des molécules, aussi, doit être déterminée par la durée de séjour et le

degré de rapprochement des électrons des liaisons chimiques vers les atomes.

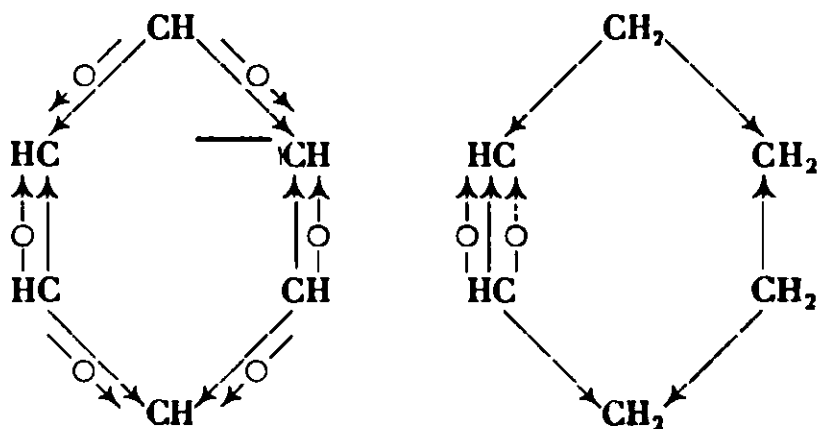
La relation entre la durée de séjour et le degré de rapprochement des électrons de valence vers les atomes et la polarité des molécules est telle que plus sont grands les dits séjours et rapprochements, pins grand aussi est le degré d'ionisation des molécules.

D'autre part, la relation entre la durée de séjour et le degré de rapprochement des électrons de valence vers les atomes et l'intensité des liaisons de valence et partant la saturation des molécules est telle que plus sont grands les séjours et rapprochements, plus grand aussi est le degré de mise en doublet des électrons de valence et de ce fait d'autant plus grande la saturation des molécules.

Ainsi, nous obtenons comme règle générale que plus est élevé le degré d'ionisation de la molécule, plus élevé doit être aussi de façon correspondante le degré de saturation de la molécule et partant d'autant moins intenses doivent être ses liaisons de valence (principales ou de coordination).

C'est à la lumière de cette régularité que nous allons procéder à une analyse de la structure et des propriétés de divers représentants de molécules de différentes catégories de composés organiques et minéraux.

Commençons à titre d'exemple, par juxtaposer la structure et les propriétés des molécules du benzène et du cyclohexène (tétrahydrobenzène) (*) :



La durée de séjour et le degré de rapprochement des électrons de valence vers les atomes de carbone des groupes CH est considérablement plus grand que vers les atomes de carbone des groupes CH₂.

En même temps les forces de résistance intramoléculaires sont bien plus grandes dans la molécule de benzène que dans la molécule de cyclohexène. Pour cette raison la localisation des charges dans la molécule de benzène, aussi, doit être beaucoup plus fixe que dans celle du cyclohexène.

(*) Nous n'envisagerons ici que les formes polaires (stables) de la molécule.

Il s'ensuit que :

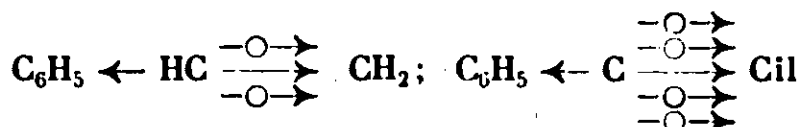
1° La molécule de benzène doit avoir en propre un bien plus haut degré d'ionisation que la molécule de cyclohexène.

2° L'intensité de la liaison de valence libre (principale) du cyclohexène doit être bien supérieure à celle des liaisons de valence libres du benzène.

Or, en effet, comme l'ont fait voir les recherches expérimentales, le cyclohexène, réagissant avec l'acide sulfurique, donne un produit d'addition de cet acide (Frieze) (1), tandis que la sulfonation du benzène conduit à la substitution d'un des atomes du noyau benzénique par un groupe SO_3H .

Le bien-fondé de notre conclusion est d'ailleurs pleinement confirmé par les recherches thermochimiques (Stohmann (2), Roth (3)).

Juxtaposons maintenant des molécules à liaisons double et triple, celles du styrolène et du phénylacétylène :



Il ressort des formules que dans la molécule à polarité active du phénylacétylène les électrons de la triple liaison de valence se distribuent de préférence près de l'atome de carbone du groupe CH, tandis que dans la molécule polaire du styrolène les électrons de la double liaison de valence sont plutôt localisés près de l'atome de carbone du groupe CH_2 .

Nous devons conclure de là que les regroupements tautomériques des électrons seront entravés plus fortement dans la molécule du phénylacétylène que dans celle du styrolène. Et comme la durée de séjour et le degré de rapprochement des électrons vers les atomes de la molécule de phénylacétylène sont beaucoup plus grands que vers les atomes de celle du styrolène, le degré d'ionisation doit être beaucoup plus grand pour la molécule de phénylacétylène que pour celle du styrolène.

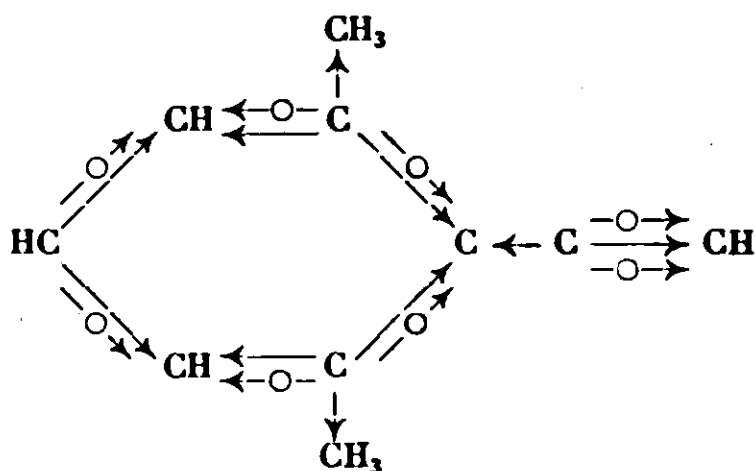
Toutefois, les valences non saturées de la molécule de phénylacétylène doivent être beaucoup plus fortement saturées que celles de la molécule de styrolène.

C'est pour cette raison que le phénylacétylène, à la différence du styrolène, forme facilement des sels et qu'en même temps l'aptitude aux réactions d'addition et à la polymérisation est dans la molécule de phénylacétylène plus faible dans une mesure considérable que dans la molécule du styrolène.

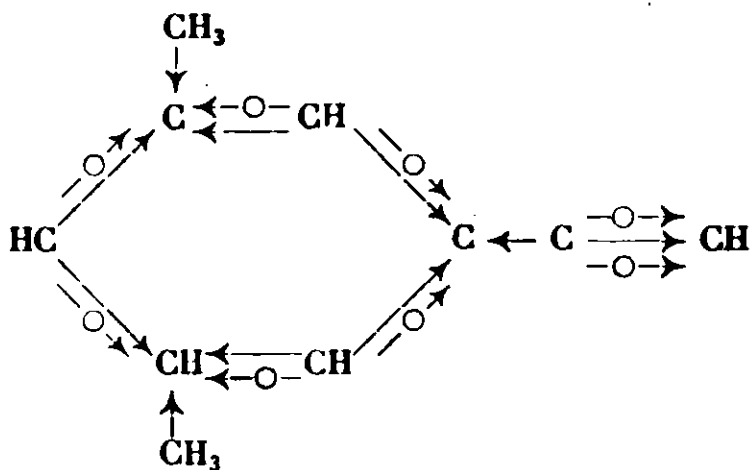
Ces rapports de dépendance ont été pleinement mis en relief dans la série de travaux de J. Salkind (1920; 1934-38).

Examinons la variation d'intensité de la triple liaison de la molécule de phénylacétylène sous l'influence de l'introduction de substituants dans le noyau benzénique. Introduisons-y d'abord deux groupes méthyl en position ortho par rapport au groupe $-\text{C}\equiv\text{CH}$ et ensuite dans la position méta.

Tandis que dans la molécule d'ortho-diméthylphénylacétylène les électrons des liaisons de valence C-CH₃ sont plus stablement localisés près des atomes de carbone des groupes CH₃ :

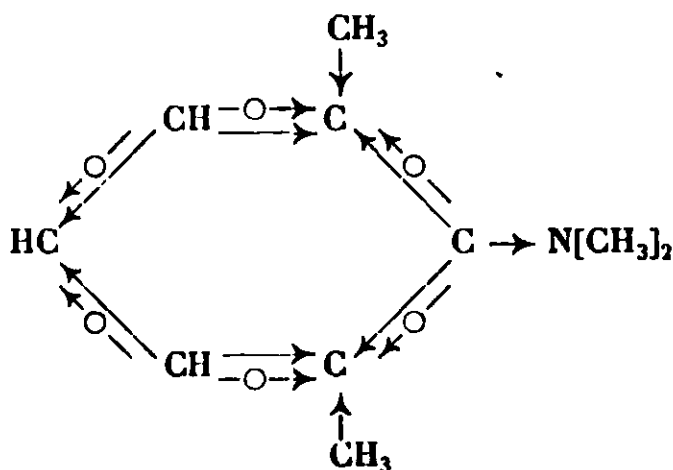
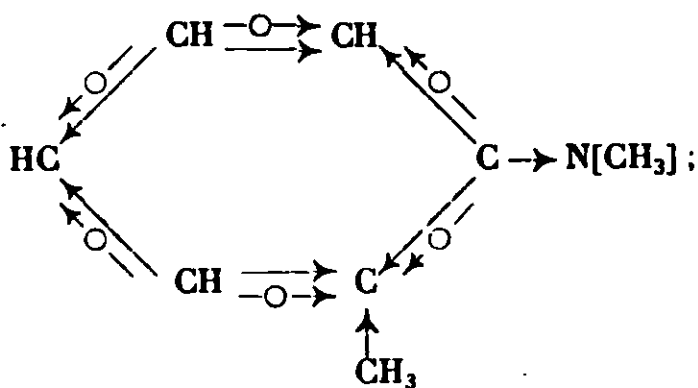


ils le sont dans la molécule de méta-diméthylphénylacétylène près des atomes de carbone non hydrogénés :



Or, les durées de séjour et les degrés de rapprochement des électrons de valence vers les atomes de carbone non hydrogénés étant bien plus grands que vers les atomes de carbone des groupes méthyliques, nous sommes en mesure de prédire que des groupes méthyl introduits en position ortho par rapport au groupe -C≡CH doivent augmenter la non-saturation (intensité) de la triple liaison de la molécule de phénylacétylène et en même temps diminuer le degré d'ionisation de ses atomes. Par contre, les groupes méthyl introduits en position méta par rapport au groupe -C≡CH doivent diminuer l'intensité de la triple liaison de la molécule de phénylacétylène et augmenter le degré d'ionisation de ses atomes.

Considérons ensuite du point de vue de la polarité et de la saturation les molécules du type de celles du diméthyl-ortho-toluidène et du diméthyl-ortho-xylidène :



Puisque la durée de séjour et le degré de rapprochement des électrons de valence vers l'atome de carbone non hydrogéné sont bien plus grands que vers l'atome de carbone du groupe CH , il est aisé de se convaincre que les molécules du type de celles du diméthyl-ortho-xylidène doivent être bien plus ionisées et plus saturées que les molécules du type de celles de diméthyl-ortho-toluidène [A. Hoffmann (4), P. Friedlaender (5), E. Fischer, A. Windaus (6)].

Le degré de mise en doublets est bien moindre pour les électrons de valence libres de l'atome de carbone du groupe méthyl que pour ceux de l'atome de carbone non hydrogéné. De ce fait l'intensité de la valence libre, pour le radical moins ionisé $\text{H}_3\dot{\text{C}}$ doit être bien plus grande que pour le radical bien plus ionisé $[\text{C}_6\text{H}_5]_3\dot{\text{C}}$. Par conséquent, le radical libre triphénylméthyle doit être bien plus fortement saturé que le radical libre méthyle.

De la sorte, le radical libre triphénylméthyle doit être bien plus stable dans sa forme monomère que le radical libre méthyle [Gomberg (7), Paneth (8)].

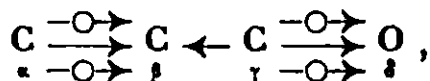
La différence de charges est bien plus nettement accusée entre l'atome de carbone et l'atome d'oxygène qu'entre deux atomes de carbone.

D'une façon correspondante, la durée de séjour et le degré de rapprochement des électrons de la liaison de valence C-O seront bien plus grands par rapport à l'atome d'oxygène que par rapport à l'atome de carbone.

Par conséquent, les liaisons $\text{C} \begin{array}{c} \xrightarrow{-\text{O}} \\ \xleftarrow{-\text{O}} \end{array} \text{O}$ doivent être plus ionisées et pins saturées que les liaisons $\text{C} \begin{array}{c} \xrightarrow{-\text{O}} \\ \xleftarrow{-\text{O}} \end{array} \text{C}$.

Nous comprenons donc aisément la faible activité, pour les réactions d'addition, des liaisons $\text{C}=\text{O}$ à les comparer aux liaisons $\text{C}=\text{C}$.

Il résulte de là que si nous envisageons des systèmes conjugués du type :



l'ionisation et la saturation des atomes γ et δ y doivent être bien grandes que pour les atomes α et β .

Et, en effet, dans le type donné de molécules conjuguées, le brome ClH , l'ammoniaque et d'autres molécules ne s'additionnent qu'à la liaison $\text{C}=\text{C}$ [Straus (9), Vorländer (10), Heintz (11)].

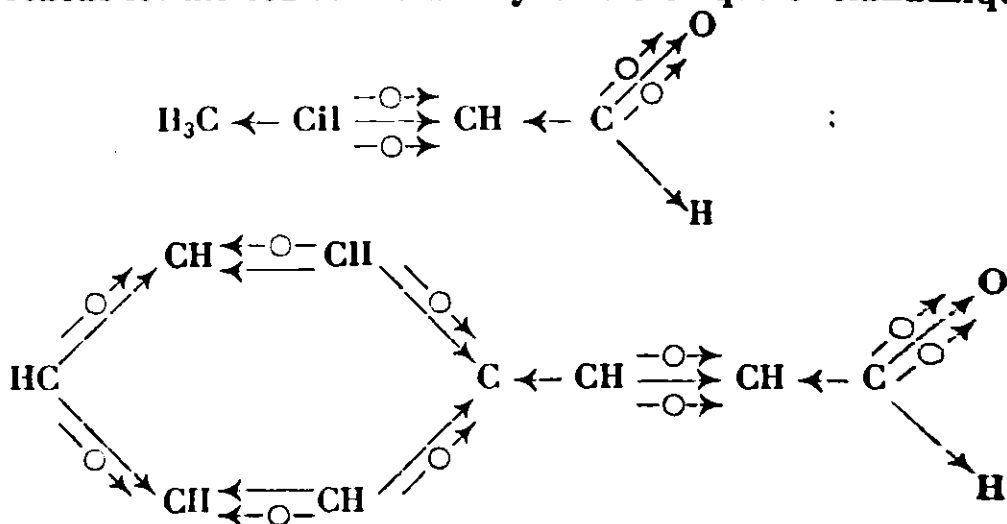
Dans les composés « lidéniques » furfurylidénacétone, benzyli-

dénacétone, etc..., à liaison oléfino-carbonylée : $-\text{HC}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$, en raison de la « localisation » assez prononcée des charges dans le groupe carbonyle, les forces de résistance intramoléculaire sont considérablement plus grandes que dans les composés à liaisons éthyléniques conjuguées : $-\text{HC}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$. De ce fait, les regroupements tautomériques des électrons de valence de la double liaison $-\text{HC}=\text{CH}-$ sont plus fortement gênés dans les composés lidéniques que dans les composés conjugués ordinaires. Naturellement, la double liaison $-\text{HC}=\text{CH}-$ est plus ionisée et moins non saturée dans les composés lidéniques que dans ceux à liaisons éthyléniques conjuguées.

C'est pour ces raisons que les produits d'addition à la double liaison $-\text{CH}=\text{CH}-$ dans les composés lidéniques font preuve d'une grande facilité à s'hydrolyser et à se décomposer en leurs composants initiaux [V. Tchélintzev (11a)].

Passons maintenant à l'examen du rapport entre la polarité et la saturation dans la série des molécules des aldéhydes et des cétones.

Prenons les molécules des aldéhydes crotonique et cinnamique :



La structure des molécules de ces aldéhydes est telle que dans l'aldéhyde crotonique les électrons de valence sont localisés avec plus de fixité vers les atomes de carbone des groupes CH_3 et CH et dans l'aldéhyde cinnamique vers l'atome de carbone non hydrogéné et vers ceux des groupes CH . Le degré de rapprochement et la durée de séjour des électrons vers les atomes de carbone non hydrogénés sont bien plus grande que vers ceux des groupes CH_3 .

Ceci nous permet d'affirmer que la molécule d'aldéhyde cinnamique doit être beaucoup plus fortement ionisée et saturée que celle de l'aldéhyde crotonique.

Cette déduction s'accorde également en toute exactitude avec le données de l'expérience [Stobbe (12)].

La découverte des rapports mutuels entre la polarité et la saturation des molécules nous permet également de mettre en évidence les principes moteurs des reconstructions isomères des substances organiques.

Commençons par juxtaposer les molécules de PbH_4 et de $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$.

La différence de charges entre atomes de plomb et d'hydrogène est bien plus grande que celle entre atomes de plomb et de carbone, ce qui fait que le jeu des regroupements tautomériques des électrons de valence est bien plus gêné dans la molécule de PbH_4 que dans celle de $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$.

Il s'ensuit immédiatement que la molécule de PbH_4 est bien plus fortement ionisée et, par conséquent, bien plus dissociée que celle de $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$. Par conséquent, la molécule de tétraméthyl-plomb doit être beaucoup plus stable que celle de l'hydrure de plomb.

En effet, la molécule de PbH_4 , à la différence de celle de $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, se décompose en ses éléments constituants déjà dans les conditions ordinaires.

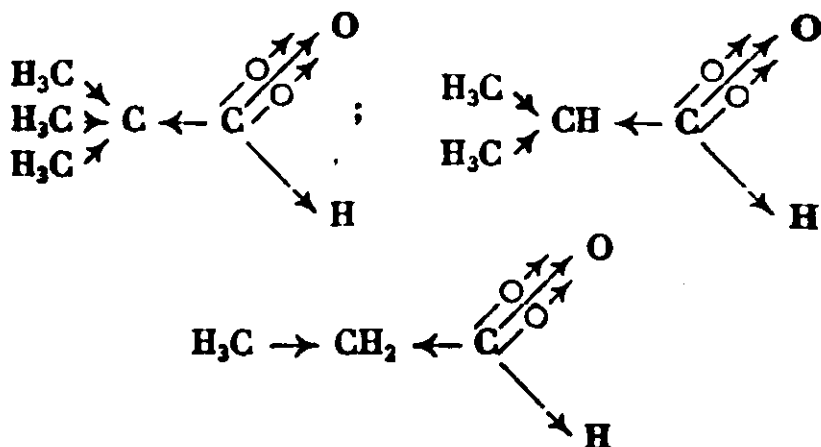
D'autre part, la différence de charges entre atomes d'arsenic et d'hydrogène est également bien plus grande que celle entre atomes d'arsenic et de carbone, ce qui a pour conséquence directe que l'effet d'empêchement des regroupements tautomériques des électrons de valence est bien plus fortement accusé dans la molécule de AsH_3 que dans celle de $\text{As}(\text{CH}_3)_3$.

Cela nous oblige à reconnaître que le degré d'ionisation est bien plus élevé pour la molécule d' AsH_3 que pour celle de $\text{As}(\text{CH}_3)_3$, et qu'en même temps dans cette dernière les liaisons de valence sont beaucoup plus non saturées et partant plus actives que dans la molécule de AsH_3 .

De là la conclusion que la molécule de $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ est bien plus stable et, en même temps, jouit d'une aptitude aux réactions d'addition bien plus grande que la molécule de AsH_3 .

Or, on sait que l'introduction dans les molécules de AsH_3 et de SbH_3 de radicaux substituants alcoylants provoque un accroissement fortement marqué de la stabilité des molécules ainsi que de leur aptitude aux réactions d'addition.

Juxtaposons trois dérivés de l'aldéhyde acétique :



On voit d'après les formules que dans la molécule d'aldéhyde triméthyl-acétique les électrons de la liaison de valence C-C se trouvent près de l'atome de carbone non hydrogéné, dans la molécule d'aldéhyde diméthyl-acétique près de l'atome de carbone du groupe CH et dans la molécule d'aldéhyde méthyl-acétique près de l'atome de carbone du groupe CH₂. Donc, dans la série donnée d'aldéhydes le degré d'ionisation doit aller en croissant à partir de la molécule d'aldéhyde méthyl-acétique jusqu'à celle de l'aldéhyde triméthyl-acétique.

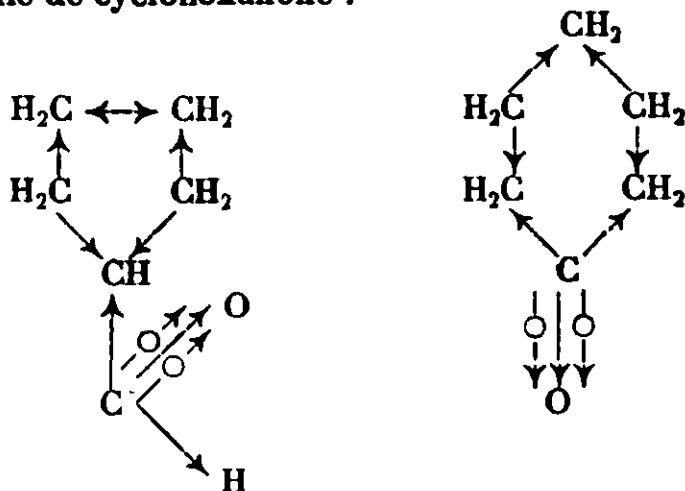
En même temps le degré de saturation de la molécule d'aldéhyde diméthyl-acétique doit être plus élevé que pour la molécule d'aldéhyde méthyl-acétique, mais à son tour moins élevé que pour la molécule d'aldéhyde triméthyl-acétique.

Ainsi donc, pour la série donnée d'aldéhydes, c'est dans la molécule d'aldéhyde triméthyl-acétique que les groupes méthyliques doivent présenter la plus grande mobilité ou la plus grande faculté migratrice.

D'autre part, pour la même série d'aldéhydes, c'est dans la molécule d'aldéhyde méthyl-acétique que l'intensité de la liaison de valence libre du groupe carbonique est la plus élevée.

Il dérive de ce qui précède que l'aldéhyde triméthyl-acétique doit jouir de la plus grande aptitude à l'isomérisation, tandis que l'aldéhyde méthyl-acétique doit jouir de la plus grande aptitude à la polymérisation [S. Danilov et E. Venus-Danilova (13), M. Tiffeneau et A. Oréchof (13 a)].

Mettons en parallèle la molécule d'aldéhyde cyclopentylformique et la molécule de cyclohexanone :



Dans la molécule d'aldéhyde cyclopentylformique les électrons des trois liaisons de valence C-C se trouvent près de l'atome de carbone du groupe méthinique (CH).

En même temps dans la molécule de cyclohexanone les électrons de toutes les liaisons de valence C-C se trouvent près des atomes de carbone des groupes méthyléniques.

Il est aisé d'en conclure que la durée de séjour et le degré de rapprochement des électrons de valence vers les atomes de la molécule de l'aldéhyde cyclopentylformique seront beaucoup plus grands que vers les atomes du cyclohexanone. C'est ainsi que nous sommes conduits à reconnaître que la molécule d'aldéhyde cyclopentylformique est plus ionisée et plus saturée que celle du cyclohexanone.

Deux conséquences dérivent de là.

Premièrement, les atomes de la molécule d'aldéhyde cyclopentylformique doivent être plus mobiles ou plus aptes aux migrations que les atomes de la molécule de cyclohexanone.

Deuxièmement, la double liaison C=O dans la molécule de cyclohexanone doit être beaucoup plus non saturée que dans celle de l'aldéhyde cyclopentyl-formique.

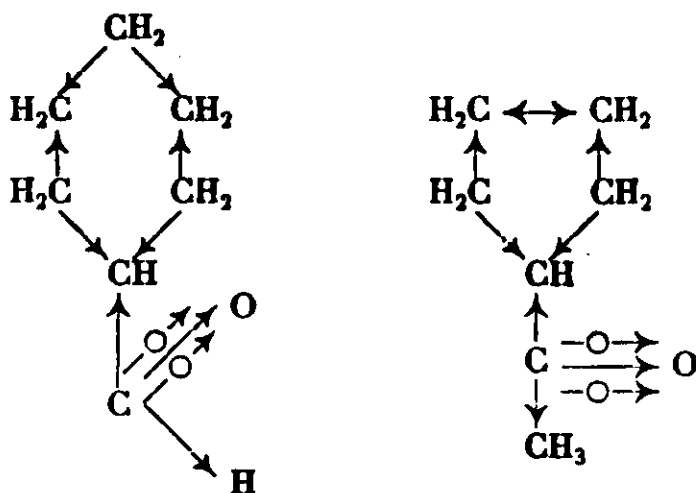
Il devient donc bien évident que l'aldéhyde cyclopentylformique doit être beaucoup plus enclin aux transformations isomères, tandis que la cyclohexanone doit être plus encline aux transformations polymères et aux réactions d'addition.

Les recherches expérimentales de E. Venus-Danilova (14) fournissent une preuve directe à l'appui des conclusions théoriques ci-dessus.

La reconstruction de l'aldéhyde cyclopentylformique en cétone s'accompagne d'une extension du cycle.

D'autre part, la transformation cétonique de l'aldéhyde hexahydrobenzolique est liée à une contraction du cycle.

Les formules électroniques de la molécule d'aldéhyde hexahydrobenzolique et de celle de la méthylcyclopentylcétone :



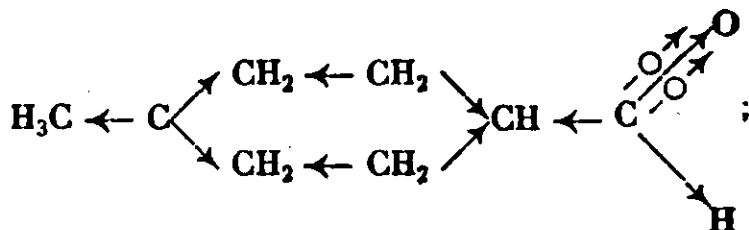
montrent que dans la molécule de l'aldéhyde hexahydrobenzolique les électrons des liaisons de valence C-C sont localisés d'une manière plus stable vers les atomes de carbone des groupes CH et CH₂, tandis que dans la molécule polaire de la méthylcyclopentyl-

cétone les électrons de l'ane des liaisons de valence C-C sont localisées d'une manière plus stable vers l'atome de carbone du groupe CH_3 .

La durée de séjour et le degré de rapprochement des électrons de valence vers l'atome de carbone du groupe CH_3 sont beaucoup moindres que vers celui du groupe CH_2 . De ce fait, dans la molécule de l'aldéhyde hexahydrobenzoïque les regroupements tautomériques des électrons sont beaucoup plus gênés que dans celle de la méthylcyclopentylcétone. En conséquence, le degré d'ionisation de la molécule polaire de l'aldéhyde hydrobenzoïque doit être beaucoup plus élevé que pour la molécule polaire de la méthylcyclopentylcétone.

Ainsi nous arrivons à la conclusion que les atomes de la molécule d'aldéhyde hexahydrobenzoïque étant beaucoup plus mobiles et plus aptes aux migrations que ceux de la méthylcyclopentylcétone, l'aldéhyde doit subir une transformation isomérique en la cétone [E. Venus-Danilova (15)].

Dans la molécule d'aldéhyde para-méthyl-hexahydrobenzoïque :



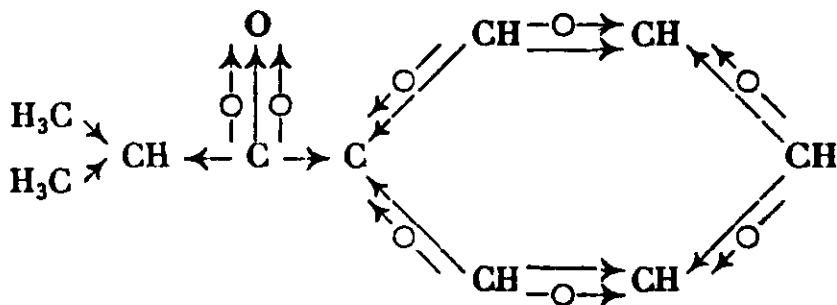
les électrons de la liaison de valence C- CH_3 sont localisés d'une manière plus stable vers l'atome de carbone du groupe CH_3 .

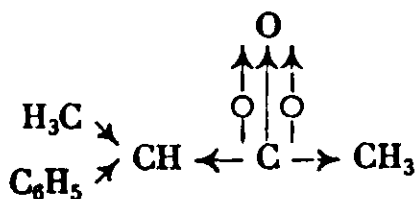
Puisque les degrés de rapprochement et les durées de séjour des électrons de valence vers l'atome de carbone du groupe CH_3 sont beaucoup moindres que vers celui du groupe CH_2 , la grandeur des forces de résistance intramoléculaire est beaucoup plus grande dans la molécule d'aldéhyde hexahydrobenzoïque que dans celle de l'aldéhyde para-méthyl-hexahydrobenzoïque.

En rapport avec cela les regroupements tautomériques des électrons de valence sont beaucoup moins entravés dans la molécule d'aldéhyde para-méthyl-hexahydrobenzoïque que dans celle de l'aldéhyde hexahydrobenzoïque et partant la molécule de la première substance présente plus de stabilité dans le groupement des atomes que celle de la seconde.

Ceci nous permet de prévoir que l'aldéhyde para-méthyl-hexahydrobenzoïque doit être moins enclin aux transformations isomères que l'aldéhyde hexahydrobenzoïque.

Mettons en comparaison les molécules de deux cétones isomères :





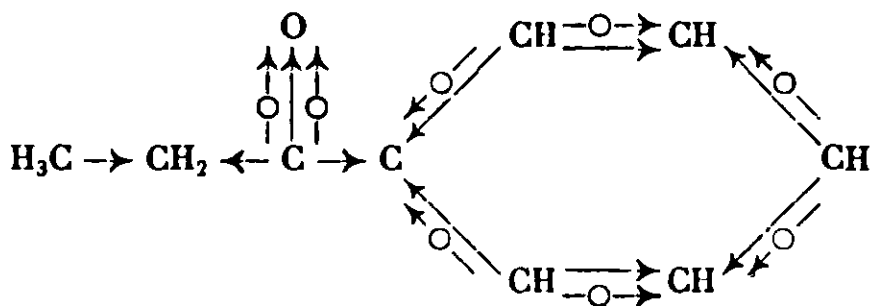
Dans la molécule de phényl-isopropylcétone les électrons de l'une des liaisons de valence -OC-C sont plus solidement fixés à l'atome de carbone non hydrogéné du noyau benzénique tandis que dans la molécule de méthylphénylacétone les électrons de l'une d'entre les liaisons de valence -OC-C sont fixés de préférence à l'atome de carbone du groupe méthylque.

La durée de séjour et le degré de rapprochement des électrons de valence vers l'atome de carbone non hydrogéné sont plusieurs fois plus grands que vers l'atome de carbone du groupe méthyl. Il s'en suit que la molécule de phényl-isopropylcétone est beaucoup plus ionisée que celle de méthyl-phénylacétone. C'est pour cette raison que dans la molécule de phényl-isopropylcétone les radicaux hydrocarbonés sont beaucoup plus mobiles et plus aptes aux migrations que dans celle du méthylphénylacétone.

Ainsi, la phényl-isopropylcétone doit être bien pins encline aux transformations isomères que le méthylphénylacétone.

Il n'est donc que tout naturel que ce soit la phénylisopropylcétone qui se regroupe en la cétone isomère, en la méthylphénylacétone [A. Favorski et A. Tchilingarian (16)].

Dans la molécule d'éthyl-phénylcétone :



les électrons d'une des liaisons de valence -OC-C, tout comme dans la molécule d'isopropylphénylcétone, sont fixés d'une manière plus stable à l'atome de carbone non hydrogéné du noyau benzénique.

Toutefois, les électrons de la deuxième liaison de valence -OC-C sont fixés plus fortement à l'atome de carbone du groupe CH_2 .

De ce fait la molécule d'éthylphénylcétone est beaucoup moins ionisée et partant moins dissociée et plus stable que celle de l'isopropyl-phénylcétone.

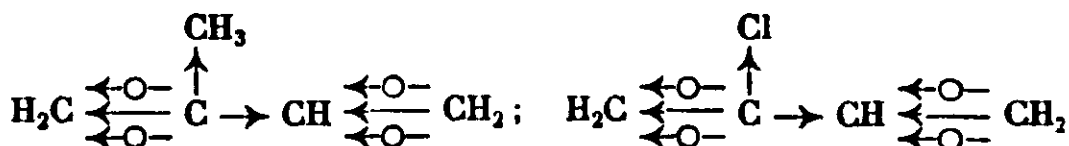
Il est bien évident que la molécule d'éthyl-phénylcétone doit être, à la différence de celle d'isopropylphénylcétone, peu encline aux transformations isomères [A. Favorski et T. Zalesskaja (17)].

En résumé, nous voici amenés à la conclusion que plus les regroupements tautomériques des électrons sont fortement entravés

an sein des molécules, plus ces dernières sont fortement ionisées et partant plus actives.

Or, plus les molécules sont fortement ionisées, plus sont saturées leurs liaisons de valence et par conséquent, plus est faible leur aptitude aux réactions d'addition et de polymérisation.

Le caoutchouc d'isoprène se forme par polymérisation de molécules d'isoprène, tandis que le caoutchouc de chloroprène se forme par polymérisation de molécules de chloroprène :



La différence de charges entre les noyaux de l'atome de chlore et de l'atome de carbone étant bien plus grande qu'entre ceux de deux atomes de carbone, l'inégalité des séjours et des rapprochements des électrons de valence vers les atomes sera beaucoup plus grande dans la molécule de chloroprène que dans celle de l'isoprène. Il en est de même du degré de mise en doublets des électrons de valence qui doit être plus élevé pour la molécule du chloroprène que pour celle de l'isoprène.

Par conséquent les liaisons de valence sont beaucoup plus saturées dans les molécules du chloroprène que dans celles de l'isoprène.

Pour cette raison l'aptitude aux réactions d'addition doit être beaucoup moindre dans les polymères des molécules de chloroprène que dans ceux des molécules d'isoprène.

Donc, les polymères du chloroprène doivent être, à la différence de ceux de l'isoprène, chimiquement stables.

Or, en effet, le caoutchouc de chloroprène résiste à l'action des acides chlorhydrique et fluorhydrique, est très passif à l'action exercée par l'oxygène et l'ozone et par nombre de réactifs chimiques, il gonfle difficilement dans les dissolvants, il est imperméable à l'eau et aux gaz, etc. [Carothers (18)].

En faisant varier dans les molécules l'aptitude à la polymérisation, nous pouvons modifier également le poids moléculaire des polymères, ainsi que leurs propriétés.

Prenons à titre d'exemple la molécule de styrolène.

Pour faire augmenter le degré d'ionisation de la molécule de styrolène il nous faut faire croître la mobilité de ses électrons.

Cet accroissement de mobilité entraîne une augmentation de l'inégalité des rapprochements et des séjours des électrons de valence vers les atomes et en même temps un empêchement de leurs regroupements tautomériques au sein des molécules, ce qui, d'une part, rend la molécule de styrolène plus ionisée, plus active et partant plus rapide à se polymériser et, d'autre part, vu la diminution de la non saturation ou de l'intensité des liaisons de valence, affaiblit les liaisons entre molécules dans les polymères.

Par conséquent, plus est élevé le degré d'ionisation du styrolène et plus rapidement procède la polymérisation de ses molécules,

d'autant moindre doit être la stabilité des polymères du styrolène et de ce fait moindre aussi leur poids moléculaire [Staudinger (19)].

Si les molécules faiblement ionisées jouissent d'une aptitude marquée à la polymérisation et aux réactions d'addition, en revanche, les molécules fortement ionisées doivent avoir en propre une aptitude marquée aux réactions de substitution.

En pleine conformité avec ces propositions dérivant de notre théorie, le polystyrolène, à la différence de l'éthyl-benzène, ne se soumet pas à la sulfonation et à la nitration, les éthers polyacryliques, à la différence de l'éther acrylique, ne se saponifient que difficilement et les acides polyacryliques, à la différence de l'acide acrylique, ne s'éthérifient que difficilement [Staudinger et Urech (20)].

Des polymères de molécules fortement ionisées peuvent être obtenus comme résultat d'un affaiblissement de la localisation des charges et d'une diminution de l'empêchement des regroupements tautomériques des électrons à l'intérieur des molécules.

A cette fin il n'y a qu'à effectuer un abaissement du degré de mobilité des électrons, ce qui fait décroître l'inégalité des durées de séjour et des degrés de rapprochement des électrons de valence vers les atomes et augmenter l'intensité des liaisons de valence dans les molécules.

Nous savons aujourd'hui que même des molécules aussi fortement ionisées que celles de ClNa peuvent, dans des conditions déterminées, être obtenues à l'état de polymères, c'est-à-dire sous forme de gelées et de colloïdes [Paal (21), P. Weimarn (22)].

En résumé, nous voyons que tant dans les structures tautomériques que dans les structures stables (« hybrides ») de molécules il se produit d'incessants regroupements tautomériques des électrons et que ce n'est guère que par le caractère ou par le régime de pulsation de ces regroupements que se distinguent les deux catégories de structures précitées que nous sommes habitués à voir opposer l'une à l'autre comme différant essentiellement.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H. FRIEß, *Ber.*, 1931, 64, 2103.
- (2) H. STOHMANN, *J. prakt. Chem.*, 1891-1893.
- (3) W. ROTH, *Lieb. Ann.*, 1915, 407, 145.
- (4) A. W. HOFMAN, *Ber.*, 1872, 5, 713; 1875, 8, 61; 1885, 13, 1824.
- (5) P. FRIEDLAENDER, *Monatsch. Chem.*, 1898, 19, 645.
- (6) E. FISCHER, A. WINDAUS, *Ber.*, 1900, 33, 345, 1967.
- (7) M. GOMBERG, *Ber.*, 1900, 33, 3150.
- (8) PANETH, *Ber.*, 1929, 62, 1335.
- (9) STRAUS, *Ber.*, 1909, 42, 2875; WALLACH, *Nachr. Gött. Ges.*, 1903, 231
- (10) VORLÄNDER, *Lieb. Ann.*, 1905, 341, 41.
- (11) HEINTZ, *Lieb. Ann.*, 1874, 174, 144, 175.
- (11 a) V. TCHÉLINTZEV, *J. Chim. Gén. U. R. S. S.*, 1936, 6, 1355.
- (12) STOEER, *Ber.*, 1925, 58, 2861.
- (13) S. DANILOV, *J. Soc., Phys. Chim. Russe.*, 1917, 49, 282, 1919, 51, 109.
- S. DANILOV et E. VENUS-DANILOVA, *J. Soc. Phys. Chim. Russe*, 1925, 57, 347; 1926, 58, 129; *Ber.*, 1926, 59, 377, 1032.
- (13 a) M. TIFFENEAU et A. ОА́СЛОВ *C. R.*, 1926, 132, 67.

- (14) E. VENUS-DANILOVA, *J. Chim. Gén. U. R. S. S.*, 1936, 6, n° 12, 1757.
 (15) E. VENUS-DANILOVA, *J. Chim. Gén. U. R. S. S.*, 1936, 6, n° 5, 697.
 (16) A. FAVORSKI et A. TCHLINOARJAN, *C. R.*, 1926, 182, 221.
 (17) A. FAVORSKI et T. ZALESSKAJA, *J. Chim. Gén. U. R. S. S.*, 1935, 5, n° 12, 1728.
 (18) CAROTHERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1931; *Ind. Eng. Chem.*, 1931.
 (19) H. STAUDINGER « Die Hochmolekularen organischen Verbindungen ». Berlin, 1932.
 (20) STAUDINGER et E. URECH, *Helv. Chim. Acta*, 1929, 12, 1107.
 (21) PAAL, *Ber.*, 1906, 39, 1436.
 (22) P. P. WEIMARN, *Koll. Ztschr.*, 1908, 3, 89; *J. Soc. Phys. Chim. Russe*, 1910, 42, 235.

N° 141. — Sur les chaleurs de formation et de combustion; par Raymond LAUTIÉ.

(13.4.1938.)

L'auteur rappelle les résultats qu'il a antérieurement obtenus dans ses généralisations de la règle de Carlsohn. Il en déduit que la température absolue critique (ou de fusion) est dans ces cas, une fonction linéaire de la température absolue d'ébullition normale. Mêmes lois pour le parachor, les volumes critique et d'ébullition.

Il montre ensuite que les chaleurs de formation, de dissociation et de combustion de certains halogénures inorganiques ou organiques, dans certaines conditions particulières, conduisent aussi à des alignements, ce qui permet soit de contrôler les résultats expérimentaux et la constitution moléculaire, soit de calculer des données encore inconnues.

Je désigne par T_c , T_e et T_f , successivement les températures absolues critique, d'ébullition normale, et de fusion des corps purs d'un groupe de Carlsohn; par θ_c , θ_e , θ_f , les températures correspondantes absolues des gaz nobles. La série de Carlsohn peut comprendre, soit uniquement des éléments atomiques, qui forment alors une famille chimique, soit des composés homéographes de la forme générale RX^x , où R est le radical constant de valence (x) et X, l'élément variable appartenant à un même groupe chimique. Pour toutes ces comparaisons, se rapporter aux divers mémoires que j'ai publiés sur ce sujet (1, 2, 3, 6, 8). Pour les halogènes et les halogénures, la comparaison s'établit comme suit :

He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
H ₂	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂	At ₂
RH ^x	RF ^x	RCI ^x	RBr ^x	RI ^x	RAB ^x

Carlsohn (4), J. F. Durand (5), et moi-même (1), nous avons montré que :

$$\begin{aligned} [1] \quad & T_c = a_c \cdot \theta_c + b_c \\ [2] \quad & T_f = a_f \cdot \theta_f + b_f \end{aligned}$$

Les coefficients (a_s) et (a_f) peuvent être négatifs pour certains corps hétéropolaires (1). Les relations [1] et [2] s'appliquent souvent assez mal ou pas du tout, au premier terme de la série, (en particulier aux hydrures) et aux corps admettant un degré d'association ou de dissociation trop différent de celui de leurs voisins immédiats.

La formule [2] est moins exacte que [1]. Elle exige une comparaison entre solides de même forme cristalline. Même avec cette restriction et en éliminant le premier terme du groupe, elle ne conduit que rarement à des alignements avec les éléments atomiques. Je n'ai pu trouver que celui des alcalins (-lithium excepté-), des halogènes (hydrogène et fluor mis à part car cristallinement différents des éléments qui les suivent) et de la triade : zinc, cadmium, mercure.

Avec la température d'ébullition, les alignements pour les éléments sont plus fréquents. Malheureusement, l'étude ne peut être encore poussée très loin à cause du manque de données ou de leur imprécision.

J'ai retrouvé avec la température absolue critique, une règle analogue aux précédentes, qui m'a d'ailleurs permis de rectifier certaines des idées qu'on avait alors sur les lois de Carlsohn :

$$[3] \quad T_c = a_c \cdot \theta_c + b_c$$

Ici aussi, le premier terme de la série est assez souvent aberrant, sauf dans l'alignement remarquable « hydrogène-halogènes », seul cas en ce qui concerne les éléments, susceptible d'être actuellement étudié.

Diverses autres propriétés physiques très différentes, m'ont conduit à des alignements semblables (1, 2, 3, 6, 7, 8). Elles m'ont de plus permis une classification générale des corps simples et composés. Tous les corps d'un même alignement (solides, liquides ou gazeux), ont des propriétés physiques très voisines qui entraînent des propriétés chimiques presque semblables. Chaque groupe, chaque famille chimique est définie par des fonctions linéaires dont les deux séries de constantes peuvent servir à la caractériser. Les termes plutôt vagues d'éléments ou de composés analogues sont alors remplacés par ceux plus précis « d'éléments ou de composés correspondants de Carlsohn ».

Dans chaque alignement, les corps sont simultanément homéographes et homéomorphes. D'une façon plus ramassée et aussi concise, on peut dire *qu'ils sont homéomères*, d'après l'expression introduite dans la science par G. Urbain.

Dans ce mémoire, je vais d'abord compléter l'ensemble des résultats précédents et puis en donner de nouveaux sur les chaleurs de dissociation, de formation et de combustion.

* * *

J'ai remarqué que les températures absolues θ_c , θ_e , θ_f des gaz nobles, sont reliées entre elles par :

$$[4] \quad \theta_c = 1,76. \theta_e - 3$$

$$[5] \quad \theta_f = 0,99. \theta_e - 3$$

comme le montre le tableau suivant :

	He	Ne	A	Kr	Xe	Rn
θ_c expé.	4,42	27,17	87,25	121	166	210
θ_e { expé.	5,19	44,4	150,6	210,4	290	373
calc.	4,77	44,8	150,6	210,0	289,2	366,6
θ_f { expé.	2	23,51	83,85	116,5	161,6	202
calc.	1,97	23,89	83,37	116,8	161,3	204,9

Grâce à ces deux remarquables relations linéaires, par comparaison avec [1], [2] et [3], je déduis plus particulièrement :

$$[0] \quad T_c = A_1. T_e + B_1$$

$$[7] \quad T_f = A_2. T_e + B_2$$

$$[6 \text{ bis}] \quad T_c - T_e = A_3. T_e + B_3$$

$$[7 \text{ bis}] \quad T_c - T_f = A_4. T_e + B_4$$

$$[8] \quad T_e = A_5. T_f + B_5$$

$$[9] \quad T_c - T_e = A_6. (\theta_c - \theta_e) + B_6$$

La relation [6] est importante. Conformément à mes résultats antérieurs (1,8), elle montre que la température absolue d'ébullition réduite n'est pas une constante universelle ou même de groupe; que T_c ne peut être une fonction générale de T_e , mais au contraire, une fonction simultanément de T_e et de constantes caractéristiques des séries.

Exceptionnellement, la constante B_1 peut être nulle (halogènes). Alors, et dans ce seul cas, la température réduite d'ébullition est une constante dans une telle série. Parfois, sa valeur est très faible (gaz nobles); mais en général, elle est importante, positive ou négative. A l'aide de [6 bis] et de [7 bis], je trouve, à partir de la relation de Ramsay et Shields, que le rapport de l'énergie superficielle moléculaire par T_e (ou par T_f), n'est pas rigoureusement une constante générale, comme on l'admet parfois. Dans le cas assez restreint d'une série de Carlsohn, cette énergie, comme d'ailleurs le produit critique pression-volume, est une fonction linéaire de T_e (ou de T_f). J'avais déjà trouvé (6) empiriquement la formule [9]. J'en donne à présent une démonstration partiellement théorique.

Températures critiques. — La vérification de [6], sur les éléments autres que les gaz nobles, est encore impossible, sauf en ce qui concerne les halogènes. Par contre, pour les composés minéraux et organiques, les données sont suffisamment nombreuses et les résultats en général, satisfaisants.

Hydrogène-Halogènes	$T_c = 1,73. T_e$
Hydracides	$T_c = 2,01. T_e - 54$
Trihalogénures d'Antimoine.	$T_c = 1,43. T_e + 93$
Méthylhalogénures	$T_c = 1,88. T_e - 54$
Ethylhalogénures	$T_c = 1,64. T_e - 11$
Halogénobenzènes	$T_c = 1,55. T_e + 5$

	H ₂	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
T _c expé.....	33	144	418	573	785
T _c calc.....	34,6	148,7	413,5	574,4	788,8
	CH ₄	CH ₃ F	CH ₃ Cl	CH ₃ Br	CH ₃ I
T _c expé.....			325	363	424
T _c calc.....			326	362	424
	C ₂ H ₆	C ₂ H ₅ F	C ₂ H ₅ Cl	C ₂ H ₅ Br	C ₂ H ₅ I
T _c expé.....			797	904	1052
T _c calc.....			802	883	1058
	C ₃ H ₈	C ₃ H ₇ F	C ₃ H ₇ Cl	C ₃ H ₇ Br	C ₃ H ₇ I
T _c expé.....			414	467	538
T _c calc.....			414	468	538
	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₉ F	C ₄ H ₉ Cl	C ₄ H ₉ Br	C ₄ H ₉ I
T _c expé.....			457	499	554
T _c calc.....			450	490	555
	C ₅ H ₁₂	C ₅ H ₁₁ F	C ₅ H ₁₁ Cl	C ₅ H ₁₁ Br	C ₅ H ₁₁ I
T _c expé.....			633	670	721
T _c calc.....			633	670	721

La formule [6] ne vaut que si l'on compare des corps ayant le même degré d'association à la fois aux températures critique et d'ébullition. Alors que les divers hydrures n'obéissent qu'exceptionnellement à [1], il n'en est pas de même pour [6], comme il ressort des exemples que je viens de fournir. Certes, le méthane reste aberrant; mais déjà l'éthane est assez satisfaisant. Quant au benzène, il s'aligne convenablement. En général, les carbures d'hydrogène dont le point d'ébullition n'est pas trop bas, obéissent bien à [6]. En résumé, autant que [1] et parfois nettement mieux, la formule [6] permet de retrouver les groupes de Carlsobn et de calculer certaines températures critiques.

Remarque 1. — Les règles précédentes s'appliquent aussi et avec les mêmes restrictions, aux pressions inférieures à la pression atmosphérique. Il faut alors considérer les températures de référence et à comparer, sous une pression commune.

Remarque 2. — Dans une série de corps directement homologues, T_c ou T_e n'est pas proportionnel à la racine carrée de la masse molaire (8). En ce qui concerne T_e, c'est plutôt une fonction linéaire de cette variable (Sugden). J'ai constaté pour T_c, qu'une pareille règle n'était qu'approchée et même qu'elle ne s'appliquait pas aux premiers termes. Je la remplace, surtout pour les paraffines, par la suivante :

La température absolue critique de corps directement homologues, est une fonction linéaire de la racine carrée du parachor dont les deux constantes caractérisent la série.

J'avais montré (8) qu'on a sensiblement, pour les acycliques saturés directs :

$$[10] \quad \frac{T_c \cdot \sqrt{P}}{M} = 65$$

J'ai constaté depuis que cette relation s'applique sans modification, à tous les carbures d'hydrogène directs usuels : Par exemple :

H_2 64	C_2H_2 63	C_3H_4 64	C_4H_6 64	C_5H_8 64	C_6H_{10} 63	C_7H_{12} 65	C_8H_{14} 65	C_9H_{16} 64
$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ 63	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}$ 64	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}$ 65	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}$ 66	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}$ 65	$\text{C}_{15}\text{H}_{28}$ 65	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}$ 65	$\text{C}_{17}\text{H}_{32}$ 65	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}$ 65
$\text{C}_4\text{H}_2 : \text{CH}_2$ 66	$\text{C}_5\text{H}_4 : \text{CH}_2$ 66	$\text{C}_6\text{H}_6 : \text{CH}_2$ 65	$\text{C}_7\text{H}_8 : \text{CH}_2$ 65	$\text{C}_8\text{H}_{10} : \text{CH}_2$ 65	$\text{C}_9\text{H}_{12} : \text{CH}_2$ 65	$\text{C}_{10}\text{H}_{14} : \text{CH}_2$ 65	$\text{C}_{11}\text{H}_{16} : \text{CH}_2$ 65	$\text{C}_{12}\text{H}_{18} : \text{CH}_2$ 65
	$\text{C}_3\text{H}_2 : \text{CH}$ 65	$\text{C}_4\text{H}_4 : \text{CH}$ 65	$\text{C}_5\text{H}_6 : \text{CH}$ 66	$\text{C}_6\text{H}_8 : \text{CH}$ 65	$\text{C}_7\text{H}_{10} : \text{CH}$ 65	$\text{C}_8\text{H}_{12} : \text{CH}$ 65	$\text{C}_9\text{H}_{14} : \text{CH}$ 65	$\text{C}_{10}\text{H}_{16} : \text{CH}$ 65

En réalité, la constante oscille entre 63 et 68. Aussi, la formule [10 bis] paraîtra, pour les carbures paraffiniques, benséniques, cyclaniques, cycléniques, éthyléniques et acétyléniques, nettement plus acceptable, d'autant plus qu'elle n'est pratiquement pas influencée par l'isomérisation :

$$[10 \text{ bis}] \quad \frac{T_c \cdot \sqrt{P}}{M} + \frac{4225 \cdot M}{T_c \cdot \sqrt{P}} = 130,04 \pm 0,04$$

De même, dans une série de Carlsohn, T ou T_c ne sont pas proportionnels à la racine carrée de la masse molaire.

Ces résultats montrent que ces deux températures ne sont, si dans une série homologique, ni dans une série correspondante, une fonction générale de la seule variable masse. On peut même dire en ce qui concerne la température critique, qu'elle ne dépend pas uniquement que de la masse et de la température d'ébullition.

Je trouve enfin que le parachor (P) est chez les gaz nobles, sensiblement une fonction linéaire de leur température d'ébullition. Comme le parachor est additif et qu'il donne des alignements de Carlsohn (2), j'en conclus que :

« Dans une série correspondante, le parachor atomique ou moléculaire de Sugden est une fonction linéaire de la température d'ébullition normale et par conséquent de la température critique. »

J'arrive à des relations semblables avec les volumes atomiques et moléculaires à l'ébullition et au point critique. En effet, j'ai montré (2) que dans les séries correspondantes, le volume moléculaire critique (ou d'ébullition) s'aligne par rapport à celui des gaz nobles. De plus, dans ces mêmes conditions, ces volumes sont des fonctions linéaires de la température d'ébullition (ou critique), tout au moins avec une bonne approximation.

$$[12] \quad \begin{aligned} V_c &= A_1 \cdot T_c + B_1 \\ V_e &= A_2 \cdot T_e + B_2 \end{aligned}$$

Donc, dans une série de Carlsohn, on a sensiblement :

$$[13] \quad V_e = A_3 \cdot V_c + B_3$$

Dans beaucoup de cas, A_3 est voisin de 8/3. En général, B_3 n'est

pas nul mais assez faible. Bien qu'en toute rigueur, le volume réduit ne soit pas constant, il ne varie qu'assez peu. De ces résultats, je déduis encore que *le parachor est à peu près une fonction linéaire du volume critique (ou d'ébullition)*. Ceci est conforme à ce que j'avais déjà précisé à ce sujet (14) : le parachor n'est pas proportionnel au volume critique. La nouvelle règle est d'une forme assez différente de celle que j'ai indiquée pour les volumes atomiques des éléments à l'état solide; mais elle conduit aux mêmes conséquences. A noter cependant, qu'elle ne peut, comme d'ailleurs [12] et [13], s'appliquer à l'hélium dont le volume est aberrant.

Remarque. — Dans la pratique, on accroîtra la précision, en remplaçant la température d'ébullition par la température caractéristique d'ébullition ($T_c - T_e$), dans la relation entre le parachor et T_e .

Températures de fusion. — Les formules [7], [7 bis] et [8] ont les imperfections de [1], [3] et surtout [2]. Elles seront donc moins sûres que [6] et [9]. Pour les éléments, même avec des solides de structures cristallines très voisines, la règle est relativement peu précise. Les gaz nobles mis à part, je n'obtiens des alignements qu'avec les alcalins (lithium excepté), la triade chlore, brome et iode et aussi avec le groupe du zinc. Les composés minéraux, à condition d'obéir aux restrictions imposées à [2], fournissent des alignements remarquables, en particulier les halogénures alcalins (les fluorures exceptés). Les composés organiques donnent dans l'ensemble des résultats meilleurs. En général, les droites paraissent surtout ascendantes avec les composés homéopolaires et descendantes avec les corps hétéropolaires.

Ces faits prouvent que la température réduite de fusion n'est pas une constante générale, même dans un groupe de Carlsohn. Elle varie assez et beaucoup plus que la température réduite d'ébullition. Supérieur à l'unité, le rapport T_e/T_f , peut parfois atteindre 2 et même exceptionnellement le dépasser (mercure). Je le calcule souvent par ma formule :

$$[11] \quad \frac{T_f \cdot A_f}{T_e \cdot A_e} = \rho$$

ou A_f et A_e sont les énergies superficielles moléculaires à T_e et T_f , et ρ une constante comprise entre l'unité et 1,10; mais généralement voisine de 1,04. Comme la densité du liquide normal pour $T \leq T_e$, vaut sensiblement :

$$D = A \cdot (T_c - T_e)^{3/10}$$

j'arrive à :

$$\frac{D_f}{D_e} = \frac{V_e}{V_f} = 1,01 \cdot \left(\frac{T_e}{T_f} \right)^{3/10} = m$$

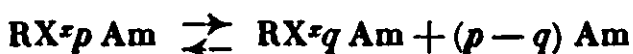
D'après ce qui précède (m) sera supérieure à 1,01 et n'atteindra que rarement 1,24. W. Herz (10) pose $m = 1,16$, ce qui est d'accord avec mes résultats. Le quotient D_f/D oscille peu, bien que la

variation de T/T_f soit relativement importante, parce que le rapport des températures est à une puissance très inférieure à l'unité.

* * *

Les résultats précédents sur les températures particulières de certains groupements m'ont conduit à rechercher des règles analogues pour les températures de dissociation. Cette étude est très complexe, aussi les comparaisons sont elles encore peu nombreuses. Pourtant certaines conditions apparaissent nettement.

La pression pour le système à comparer et le système de référence doit être la même. Leurs phases en équilibre doivent être homéomorphes ; leurs équations de dissociation homéographes. En bref, les corps susceptibles de se décomposer forment, en tous points, un groupe de Carlsohn. Je me suis surtout arrêté aux systèmes monovariants de dissociation du type d'équation :



(Am) représente l'ammoniac. R est le radical commun. (p), (q), (x) demeurent constantes. X est la seule variable et représente les éléments d'un groupe chimique naturel. Les corps à dissocier ($RX^x, p \text{ Am}$) et les corps ($RX^x, q \text{ Am}$) résultant de la dissociation, sont tous des solides et forment deux séries de Carlsohn. On peut avoir $q = 0$. Dans le cas général, le choix de la série de référence est parfois délicat. Ici, elle admet l'équation de dissociation précédente et les conditions imposées au système à comparer. (Il n'est pas nécessaire que dans ces deux séries (p) et (q) soient les mêmes). Par exemple, pour les complexes hexa-ammoniacaux, je prends les sels du manganèse divalent pour base :



Les alignements sont bons avec les complexes hexa-ammoniacaux des halogénures du cadmium, du fer divalent, du nickel et du cobalt. Les dérivés analogues du cuivre divalent font exception parce que l'iodure $\text{CuI}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, donne lieu à une dissociation différente.

Le Chatelier et Matignon ont montré que, sous une pression commune, de tels systèmes avaient une entropie moléculaire identique. Donc, leurs chaleurs moléculaires de dissociation (ou de formation), dans les mêmes conditions, doivent à leur tour donner des alignements. Cette remarque m'a amené à étudier d'une façon plus générale, les chaleurs de formation des « composés correspondants ».

Les chaleurs moléculaires de formation (QS) sont supposées rapportées à une molécule-gramme de corps formé, chaque élément initial et le composé final étant dans son état physique vrai à 18° et sous la pression atmosphérique. (QD) est la chaleur moléculaire de dilution de la molécule-gramme du composé précédent,

dissous à 18° dans une grande quantité d'eau. La chaleur moléculaire de formation (QL) représente le cas où le composé final n'est plus à son état physique à 18° mais dissous à cette température, dans une quantité pratiquement infinie, d'eau. $(QL) = (QS) + (QD)$.

Les alignements ne peuvent exister que si chaque série (de référence ou à comparer) est formée de corps tous gazeux, ou tous solides, ou tous liquides. Pour les solides, il n'est pas le plus souvent nécessaire que la constitution cristalline soit rigoureusement la même. De plus, la série de référence et la série correspondante peuvent être dans deux états physiques différents. Par exemple, on peut comparer le groupe des hydracides, tous gazeux, aux halogénures de lithium, tous solides.

Cas des halogénures inorganiques. — Je prends pour abscisses, les chaleurs (qs), (ql) et (qd) des halogénures de lithium. Je constate d'abord, que sauf pour l'hydrure (qs) et (qd) sont des fonctions linéaires de (ql).

En conséquence, si une série s'aligne par rapport à (qs), elle s'aligne aussi par rapport à (qd) et à (ql). L'hydrure de lithium a une position aberrante et vient après l'iode.

	FLi	CLi	BrLi	ILi	HLi
(qs)	144,5	106,4	95,06	64,00	21,5

Les comparaisons sont données par les tableaux 1 et 2.

TABLEAU I.

(qs) ou (ql) ou (qd)	FLi	CLi	BrLi	IKi	HLi	AbLi
(QS) ou (QL) ou (QD)	FX	ClX	BrX	IX	HX	AbX

TABLEAU II.

(qs) ou (ql) ou (qd)	FLi	CLi	BrLi	ILi	AbLi	(extrap.)
(QS) ou (QL) ou (QD)	A α	A β	A γ	A δ	A ϵ	

X est l'élément ou le radical constant. (A) est l'halogène constant. $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$, sont les éléments successifs d'une famille chimique.

J'ai étudié successivement :

Les halogénures d'éléments monovalents : hydrogène (hydracides), alcalins, cuivre, argent, or, mercure, ammonium, thallium.

Les halogénures d'éléments divalents : cuivre, glucinium, magnésium, alcalino-terreux, zinc, cadmium, mercure, étain, plomb, manganèse, fer, cobalt, nickel, palladium.

Les halogénures d'éléments trivalents : aluminium, indium, phosphore, arsenic, antimoine, fer, groupe (PH_3, HF ; PH_3, ClH ; PH_3, BrH ; PH_3, IH).

Les halogénures d'éléments tétravalents : silicium, étain, thorium, platine.

A) — Dans le cas des comparaisons du type 1 (tableau 1) entre (QL) et (ql), j'obtiens des droites dont le coefficient angulaire est

positif. Ces droites n'étant pas parallèles, les (QL) ne sont pas additives. Les hydrures font parti de l'alignement. Je remarque même que les cyanures sont aussi sur la droite, si l'on ajoute l'abscisse (31,3) du cyanure de lithium. Cette loi montre que l'on peut choisir toute autre série équivalente (ql) pour abscisses. Avec (qs), on perd les alignements des hydrures et des cyanures. Avec les comparaisons du type 2 (tableau 2), (hydrures et cyanures exceptés), les (QL) conduisent à des alignements presque aussi précis.

B) — Dans le cas des comparaisons du type 1, entre (QS) et (qs) ou (ql), j'obtiens des droites, non parallèles. Les (QS) ne sont donc pas additives. Cette fois, les hydrures s'éloignent fortement des alignements, comme dans la plupart des règles de Carlsohn. De même les cyanures. Quelques fluorures (FCs; FNH₄) sont aberrants. Même lois pour (QD). Avec les comparaisons du type 2 (hydrures et cyanures exceptés), les (QS) donnent des alignements, en général, moins précis que les précédents. Mêmes lois pour les (QD). La « déformabilité » des couches électroniques extérieures des ions, déjà signalée pour les réfractions atomiques dans les cristaux, explique partiellement l'absence de lois additives. Pour (QS), dans le type n° 2, les coefficients angulaires sont tantôt positifs (fluorures alcalins), tantôt négatifs (iodures alcalins). Ce changement de signe semble lié surtout à la nature électronique des liaisons. On accroît parfois la précision dans certaines comparaisons, en remplaçant la série de base par une autre plus proche du groupe à étudier. En accord avec mes règles de comparaison des éléments (3) par rapport aux gaz nobles, ici par rapport aux halogénures de lithium qui d'ailleurs leur sont électroniquement très voisins, j'obtiens d'assez bons alignements du type 2, par exemple avec les alcalins, les alcalino-terreux (le glucinium et le magnésium sont une fois encore (3) aberrants), la triade du cuivre (cuivre, argent, aureux), la triade du zinc (zinc, cadmium, mercurique).

J'ai constaté pour les halogénures alcalins de constitution cristalline semblable, que le paramètre cristallin est une fonction linéaire de la chaleur de formation (QS).

Avec M. Oswald (7), j'ai de plus prouvé que ce paramètre était une fonction linéaire de celui des gaz nobles. Donc, je pourrais remplacer les (qs) des halogénures du lithium (cubiques à faces centrées, type ClNa) par les paramètres correspondants des gaz nobles (cub, faces centrées, type cuivre). Il est remarquable que les cristaux de FCs et de FNH₄, chacun différent à 18° de ceux de leurs voisins, aient simultanément un paramètre et une (qs) anormaux; que le paramètre de l'hélium et les (QS) des hydrures soient en même temps, aberrants. En fait, ma règle paramétrique montre l'analogie entre les gaz rares et les halogénures alcalins, au point de vue électronique. D'ailleurs, dans les diverses lois de Carlsohn, la série type des gaz nobles peut être remplacée par une nouvelle série équivalente, à condition que celle-ci ait pour tous ses termes, le même degré de polymérisation et, dans le cas du solide, la même structure cristalline. Les halogénures de lithium obéissent à de telles restrictions. Pour les (QL), la difficulté de structure n'existe pas. Pour les (QS), sauf dans quelques rares

cas, elle ne semble pas gêner, dans l'établissement des alignements entre halogénures.

Cas des corps inorganiques non halogénés. — En me servant du même système de référence que précédemment, j'ai étudié les comparaisons données par les tableaux 3 et 4, pour les alcalins, l'ammoniac, le cuivre, l'argent, le magnésium, les alcalino-terreux, le zinc, le cadmium, le mercure, les acides du type : H_2S , l'aluminium, le thallium, l'étain, le plomb, l'arsenic, l'antimoine, le chrome, le molybdène, le tungstène, le fer, le manganèse, le nickel et le cobalt.

TABLEAU III.

(ql) ou (qs)	FLi	CILi	BrLi	ILi
(QL) ou (QS)	XO	XS	XSe	XTe

TABLEAU IV.

(ql) ou (qs)	FLi	CILi	BrLi	ILi	AbLi (extrap.)
(QL) ou (QS)	B α	B β	B γ	δ	B ϵ

X est le radical inorganique ou l'élément fixe. B est l'élément constant : oxygène, soufre, sélénium ou tellure. α , β , γ , δ , ϵ , sont les éléments successifs d'une même famille chimique, comparés suivant les règles que j'ai déjà données.

Dans les deux types de comparaison, la famille de l'oxygène fournit des composés dont les (QL) s'alignent bien avec les (ql) et ne sont pas additives. A signaler en particulier, la droite des acides : OH_2 , SH_2 , SeH_2 , TeH_2 . Dans 4, les anions sulfurique, nitrique et carbonique peuvent remplacer O. S, Se et Te, et donnent de bons alignements.

Dans 3 (QS) ne se compare pas avec (ql). Dans 3, avec (qs) et (QS), certains alignements sont acceptables (groupe des acides, thallium, plomb, mercure divalent); beaucoup sont mauvais. Dans 4, avec (qs) et (QS), on a les droites prévues, les exceptions habituelles. A signaler l'alignement des anhydrides chromique, molybdique et tungstique.

Résultats normaux avec les anions sulfurique, nitrique et carbonique, si les structures solides sont comparables.

Cas des halogénures organiques. — Si dans le tableau (i), X est un radical constant organique, j'obtiens encore des alignements. Comme les chaleurs de formation des composés organiques dérivent de leurs chaleurs moléculaires de combustion, que les alignements des secondes entraînent ceux des premières, je préfère, dans ce cas, utiliser directement ces dernières données.

Les résultats qui vont suivre, se rapportent à des chaleurs moléculaires de combustion exprimées en kilocalories par molécule-gramme de corps brûlé. Les produits initiaux et finals sont pris dans leur état physique réel à 20° sous une atmosphère. Par exemple, l'eau sera liquide, l'anhydride carbonique gazeux. Dans ces conditions, les chaleurs de formation de ces deux corps sont respectivement 68,38 et 94,38 k. c. (à partir du diamant).

Thomsen (11) a été le premier à relier la chaleur moléculaire de

combustion Q d'un composé organique à sa constitution chimique. Moyennant certaines hypothèses simples, il montra pour les acycliques saturés directs que Q est une fonction linéaire de leur nombre d'atome (n) de carbone. Diffenbach (12) précisa les calculs de Thomsen et arriva à des incréments un peu différents mais pins corrects, bien que certaines de ses hypothèses aient pas mal d'arbitraire. Les modules obtenus pour les atomes et les liaisons ne s'appliquent pas à la structure du benzène donnée par Kekule, mais assez bien à la forme centrée de Ladenberg. Les travaux systématiques de Lemoult (13) conduisent pour un composé ternaire $C^xH^yX^z$, à la formule :

$$[12] \quad Q = x.a + y.b + z.c + d$$

où (a), (b) et (c) sont les incréments du carbone, de l'hydrogène et de l'élément fixe χ . La constante (d) caractérise la série homologue dont fait partie le composé.

J'ai repris le même problème en utilisant les données récentes, rapportées à 20°, sous une atmosphère.

J'obtiens la relation générale :

$$[13] \quad Q = (n - x). 155 + Q_0$$

Q_0 est la constante de la série de corps directement homologués.

C'est aussi la chaleur de combustion du composé de tête de cette série, qui est formé de (x) atomes de carbone. En particulier, j'ai pour :

les paraffines.....	$Q = (n - 1). 155 + 215,62$
les monoéthyléniques.....	$Q = (n - 2). 155 + 332$
les monoacétyléniques.....	$Q = (n - 2). 155 + 311,05$
les benzéniques.....	$Q = (n - 6). 155 + 781$
les alcools primaires.....	$Q = (n - 1). 155 + 172,2$
les aldéhydes.....	$Q = (n - 1). 155 + 124$
les cétones symétriques.....	$Q = (n - 3). 155 + 427$
les acides.....	$Q = (n - 1). 155 + 56$
les amines primaires.....	$Q = (n - 1). 155 + 247,3$
les amides.....	$Q = (n - 2). 155 + 284,8$
les nitriles.....	$Q = (n - 2). 155 + 302,7$

Les résultats qui suivent, montrent la validité des relations précédentes :

	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	C_6H_{14}	C_7H_{16}
Q expé.....	210,8	368,4	526,3	685,2	833,4	989,8	1149,9
Q calc.....	215,62	370,62	525,62	680,62	835,62	990,62	1145,62
	C_8H_{18}	$C_{10}H_{22}$	$C_{12}H_{26}$	$C_{14}H_{30}$	$C_{16}H_{34}$	$C_{18}H_{38}$	$C_8H_8 : CH_2$
Q expé.....	1302,7	1453,8	1610,2	2559,1	3172,0	331,6	490,2
Q calc.....	1300,62	1455,62	1610,62	2540,62	3160,62	332	487
	C_2H_2	$CH_2C : CH$	C_6H_6	$C_6H_5CH_3$	$C_6H_4C_2H_5$	$C_6H_3C_3H_7$	$C_6H_2C_4H_9$
Q expé.....	312	465,1	782,3	934,3	1091,2	1246,4	1400,6
Q calc.....	311,05	466,0	781,	936	1091	1246	1401
	CH_3OH	C_2H_5OH	C_3H_7OH	C_4H_9OH	$HCHO$	CH_3CHO	C_2H_5CHO
Q expé.....	170,5	327,6	480,5	638,6	134,1	279,0	434,6
Q calc.....	172,2	327,2	482,2	637,2	124,0	279	434

	HCO ₂ H	CH ₃ CO ₂ H	C ₂ H ₅ CO ₂ H	C ₃ H ₇ CO ₂ H	C ₄ H ₉ CO ₂ H	C ₅ H ₁₁ CO ₂ H
Q expé	62,8	209,4	367,2	524,3	831	966
Q calc.....	56	211	366	521	831	966
	CH ₃ COCH ₃	C ₂ H ₅ COC ₂ H ₅	C ₃ H ₇ COC ₂ H ₅	CH ₃ NH ₂	C ₂ H ₅ NH ₂	C ₃ H ₇ NH ₂
Q expé	426,8	735,6	1060,6	256,1	406,5	558,1
Q calc.....	427	737	1047	246,3	402,3	557,3
	C ₄ H ₉ NH ₂	C ₅ H ₁₁ NH ₂	C ₆ H ₁₃ NH ₂	CH ₃ CONH ₂	C ₂ H ₅ CONH ₂	C ₃ H ₇ CONH ₂
Q expé	710,6	1022,6	1178,6	282,6	439,9	506,0
Q calc.....	712,3	1022,3	1177,3	284,8	430,8	504,8
	CH ₃ CN	C ₂ H ₅ CN	C ₃ H ₇ CN			
Q expé	302,4	456,4	613,3			
Q calc.....	302,7	456,7	612,7			

Quelques composés en tête de certaines séries s'écartent un peu de la règle proposée par suite d'une forte polymérisation. L'isomérisie perturbe légèrement les formules précédentes, d'autant plus que le corps s'éloigne de la forme du composé direct.

	<i>iso</i> -C ₈ H ₁₈	<i>iso</i> -C ₉ H ₂₀	C(CH ₃) ₄	xylène (<i>o</i>)	xylène (<i>m</i>)	xylène (<i>p</i>)
Q expé.....	683	838,3	842,6	1001,7	1068,4	1080,1
Q calc.....	680,62	835,62	835,62	1001	1061	1001

L'introduction d'un CH₂ directement dans une chaîne carbonée ajoute 155 k.-c. à la chaleur de combustion. Cet effet est dû à la fois à un atome de carbone, deux atomes d'hydrogène, deux liaisons simples hydrocarbonée (c.h) et une liaison carbocarbonée (c.c). Du fait que le méthane en brûlant donne théoriquement 215,62 k.-c., je trouve :

$$(C) + 2(c.c) = 94,38 \text{ k.c}$$

ce qui est aussi la chaleur de formation de l'anhydride carbonique. Dans le diamant, l'atome de carbone est au centre d'un tétraèdre et est lié aux autres atomes de carbone par des simples liaisons. Ces résultats m'amènent à poser que la simple liaison carbocarbonée est nulle. En conséquence :

$$\begin{aligned}(c.c) &= 0 \\ (C) &= 94,38 \\ (H) + (c.h) &= 30,31\end{aligned}$$

Comme la chaleur de formation de l'eau est 68,38, on doit conclure que la liaison (h.h) est légèrement différente de la liaison (c. h.). A partir des formules (13), de semblables considérations me donnent :

$$\begin{aligned}(c:c) &= 22 \\ (c:e) &= 61,67\end{aligned}$$

Les cyclanes à (*n*) atomes de carbone en cycle, ne suivent pas la règle d'additivité avec les incréments que je viens de calculer et qui sont très voisins de ceux qu'on adopte ordinairement. Je pense que ceci tient à ce qu'on n'a pas tenu compte de l'effet de cyclisation. Dans un autre domaine, le parachor se conduit de même tant

qu'on néglige les incréments particuliers des cycles. Sugden a admis que ces parachors particuliers étaient inversement proportionnels au nombre (n) d'atomes de carbone :

$$[14] \quad P = 46,4/n$$

Cette règle est assez correcte pour $5 > n \geq 2$.

La tension B de Bayer d'un tel cycle est exprimée en minutes par :

$$B = \frac{10800 - 2166.n}{n}$$

J'ai montré (14) que P est fonction linéaire de B et par conséquent de l'oscillation caractéristique du cycle (fréquence Raman) :

$$[15] \quad P = 0,0053.B + 8,6$$

En explicitant B , j'ai sensiblement pour $n > 2$:

$$[16] \quad P = \frac{57 - 2,90.n}{n}$$

s'annulant pour $n > 19$.

Cette relation est plus générale que celle de Sugden.

Si le cyclane est un polygone plan et régulier, son demi-angle au centre est : π/n . Je trouve en fonction de cet angle :

$$[17] \quad P = 31,2 \cdot \sin\left(\frac{\pi}{n}\right) - 8$$

valable pour $9 > n \geq 2$.

n	2	3	4	5	6	7	8
P expé.....	23,2	16,7	11,6	8,5	6,1	4-5	2-3
P form, 14	23,2	15,5	11,6	9,3	7,7	6,6	5,8
P form, 16	25,6	16,1	11,6	8,5	6,6	5,2	4,2
P form, 17	23,2	17,2	11,9	8,5	6,1	4,1	2,6

On déduit (15) facilement de [16] quo :

$$[18] \quad P = \frac{798}{M} - 2,9$$

Ainsi le parachor de cyclisation, lié à la tension de Bayer, au nombre d'atomes du cycle, à la fréquence Raman, est surtout bien représenté en fonction du demi-angle au centre du polygone régulier et plan des carbones, par ma formule [17], qui traduit même le cas limite des cycles qu'est la double liaison. La décroissance de P est très régulière. Pour $n < 6$, les cycles sont forcément plans. Un retournement subit du cycle, une anomalie ne peut apparaître que pour $n \geq 6$. Ce fait devrait se traduire par une perturbation dans le parachor, la fréquence Raman, dans d'autres propriétés physiques. D'après ce que je viens de montrer, P , pas plus que les fréquences caractéristiques, ne présente de variations anormales. Ceci est d'ailleurs en conformité avec mes recherches sur la flui-

dité (17). J'admets donc que pour $9 > n > 2$, les cycles sans chaînes latérales importantes, sont des polygones plans.

Un incrément de cyclisation d'une façon générale (16), ne dépend pas de la valeur des liaisons (c. h.) et (c. c.). Pour les chaleurs de combustion, j'ai donc :

$$Q = n.155 + r$$

où (r) est l'incrément de cyclisation :

Je trouve pour $2 \leq n < 8$, $r = 30 - 4n$:

n	2	4	5	6	7	8	9
$r_{\text{expé}}$	22	14	10	0	3	0	0
r_{calc}	22	14	10	0	2		

Ici encore, la décroissance régulière de (r) plaide en faveur des cycles plans au-dessous de $n = 9$. La double liaison s'aligne avec les autres modules. Etant donné l'indépendance de ces incréments vis-à-vis de la valeur de liaison (c. c), alors que la double liaison (c : c) en dépend :

$$(c : c) = 22 + 2.(c.c)$$

ce remarquable alignement me paraît un argument nouveau en faveur de la valeur nulle de la liaison simple carbocarbonée. Au-dessus de $n = 8$, la chaleur de combustion est simplement proportionnelle au nombre d'atomes de carbone du cycle : $Q = n.155$.

Les résultats qui suivent, calculés avec les incréments :

carbone	(C) = 94,38
hydrogène	(H) + (c.h) = 30,31
simple liaison..	(c.c) = 0
double liaison..	(c:c) = 22
triple liaison...	(c:c) = 61,67

montrent, autant que ceux déjà donnés avec les carbures acycliques saturés, éthyléniques et acétyléniques, simultanément la validité de la loi d'additivité et l'exactitude des incréments.

	C_2H_{10}	$C_3H_8CH_2$	$C_4H_6CH_2$	C_5H_{10}	$C_6H_{12}CH_2$	C_7H_{14}	$C_8H_{16}CH_2$	C_9H_{18}	$C_{10}H_{20}$
Q expé.....	783,6	785	938	938	1002	1087	1244	892	1050
Q calc.....	785	789	940	936	1091	1088	1243	897	1049

La série aromatique soulève une grosse difficulté. La structure de Kékulé donnerait pour l'effet de cycle et les trois doubles liaisons, la valeur 72 alors que l'expérience pour cet incrément global, me fournit (32,86). Ce nombre est le module caractéristique du noyau benzénique. Cette différence anormale ne doit pas faire abandonner la représentation classique du benzène. En effet, cette dernière est solidement établie par diverses propriétés chimiques et contrôlée par maintes formules physiques.

Pour les divers dérivés monohalogénés directs, l'additivité subsiste en prenant les incréments :

$$\begin{aligned}(\text{Cl}) + (\text{cl. o}) &= -21 \\ (\text{Br}) + (\text{br. c}) &= +1 \\ (\text{I}) + (\text{i. c}) &= +18\end{aligned}$$

	CH ₃ Cl	C ₂ H ₅ Cl	C ₃ H ₇ Cl	CH ₃ Br	C ₂ H ₅ Br	C ₃ H ₇ Br	C ₂ H ₅ I	C ₃ H ₇ I	C ₄ H ₉ I
Q expé....	164	316,7	478,3	184,0	340,4	497,3	338	514,3	770,7
Q calc....	164	317	474	186	341	496	338	513	769

Dès que l'on s'écarte des composés directs, ou que plusieurs atomes halogénés prennent place dans la molécule, de sérieuses perturbations apparaissent. Le choix des nouveaux incréments halogénés devient très difficile. Aussi, pour le moment, me suis-je limité au cas simple des composés directs monohalogénés.

L'alignement des chaleurs moléculaires de combustion par rapport aux chaleurs moléculaires de formation des halogénures de lithium, est acceptable. L'alignement est nettement meilleur si la comparaison est faite avec une série organique, ce qui est une conséquence de la loi d'additivité. Les droites doivent être parallèles et de coefficients égaux à un. Je prends ici les halogénures de méthyle, pour base et j'ai :

Pour les éthylhalogénures : $Q = (1,18).q + 123,05$.

Pour les propylhalogénures : $Q = (0,96).q + 323,3$.

	CH ₄	CH ₃ Cl	CH ₃ Br	CH ₃ I
q expé.....	210,8	164,2	184,0	194,7
	C ₂ H ₆	C ₂ H ₅ Cl	C ₂ H ₅ Br	C ₂ H ₅ I
Q expé.....	368,4	316,7	340,5	356,0
Q calc.....	371,8	316,8	340,2	352,8
	C ₃ H ₈	C ₃ H ₇ Cl	C ₃ H ₇ Br	C ₃ H ₇ I
Q expé.....	526,3	478,3	497,3	514,3
Q calc.....	525,6	480,9	499,5	510,2

Les coefficients angulaires des deux droites sont effectivement voisins de l'unité. De plus ces deux alignements confirment l'ensemble des règles proposées.

Conclusions. — Si (QS) et (qs) sont les chaleurs moléculaires de formation à la pression atmosphérique (les éléments initiaux et les dérivés finals étant dans leur état normal à 18°, ou à une température commune voisine de celle-ci, de composés de Carlsohn correspondants; si (QL) et (ql) sont, dans les mêmes conditions, leurs chaleurs de formation à l'état dissous à 18°, j'obtiens, dans les deux types de comparaison, les alignements entre (QL) et (ql) pour les halogénures inorganiques et organiques, les oxydes, les sulfures, les sélénures, les tellures, les carbonates, les nitrates et les sulfates. Il en est pareillement de même dans les deux types, entre (QS) et (qs), pris dans un même état physique dans chaque série, pour les halogénures inorganiques et organiques; dans le second type, entre (QS) et (qs) pour les autres groupes de dérivés. Par contre, dans le premier type, les exceptions sont très nombreuses.

Dans les cas de comparaison entre (QS) et (qs), si la série de Carlsohn est à l'état solide, des difficultés se présentent. Il est nécessaire que les corps soient alors tous colloïdaux, ou tous

amorphes, ou tons cristallisés. Un exemple en est donné par les carbonates alcalino-terrenx qui sont obtenus tantôt colloïdaux, tantôt précipités, tantôt cristallisés. Si on néglige alors ces différences d'état, l'alignement est impossible. Quant aux cristaux, si en théorie, il est nécessaire que leurs structures soient rigoureusement semblables, dans la pratique au contraire, il est très souvent suffisant qu'elles soient assez voisines, ou même parfois, tout simplement que l'état soit cristallin. Ce fait tient alors à ce que les chaleurs de transformation sont faibles devant celles de formation. Les conditions nécessaires doivent *toutes* être appliquées au système de référence (ici les halogénures de lithium) ; mais ces restrictions ne limitent qu'assez peu le nombre des systèmes comparables.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. LAUTIÉ, *Bull. Soc. Chim.* 1936, 3, 2237.
- (2) R. LAUTIÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 863.
- (3) R. LAUTIÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 695.
- (4) CARLSOHN, *Ber.*, 1925, 58, 1747.
- (5) J. F. DURAND, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 1832.
- (6) R. LAUTIÉ et S. ARTIÈRES, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 664.
- (7) R. LAUTIÉ et M. OSWALD, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 277.
- (8) R. LAUTIÉ, *J. Chim. Phys.*, 1937, 34, 452.
- (9) R. LAUTIÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2, 155.
- (10) W. HERZ, *Z. Elec. Chem.*, 1919, 25, 145.
- (11) THOMSEN, *Z. Phys. Chem.*, 1887, 1, 369.
- (12) DIFFENBACH, *Z. Phys. Chem.*, 1890, 5, 566.
- (13) LEMOULT, *Ann. Chim. Phys.*, 1904, 4, 496 ; *J. Chim. Phys.*, 1913, 11, 805.
- (14) R. LAUTIÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 1199.
- (15) R. LAUTIÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 2071.
- (16) R. LAUTIÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 1686.
- (17) R. LAUTIÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2, 2187.

N° 142. — Quelques considérations complémentaires sur les groupes chimiques correspondants; par Raymond LAUTIÉ.

(28.4.1938.)

Par rapport à ceux des gaz nobles, les coefficients diamagnétiques atomiques, les énergies d'ionisation, les réfractions atomiques, moléculaires et ioniques, dans les groupes chimiques correspondants, s'alignent, sous certaines conditions. Les volumes atomiques suivent une loi analogue. Ils dépendent aussi du numéro atomique de l'élément et de ses numéros de position dans la classification générale de correspondance.

Parmi les diverses variables que j'ai étudiées, dans les groupes chimiques correspondants, certaines appellent quelques remarques

complémentaires. Ce sont plus particulièrement les énergies d'ionisation, les réfractions, les coefficients diamagnétiques atomiques, les volumes atomiques, enfin les chaleurs moléculaires de formation à pression constante.

(A) *Les énergies d'ionisation.* — Les énergies d'ionisation (1), exprimées en électrons-volts, se rapportent ici, au premier électron mis en jeu pour l'ionisation de l'atome. En général, elles décroissent dans la série naturelle des éléments analogues, quand le numéro atomique croît. Par rapport à celles des gaz nobles correspondants, j'obtiens fréquemment des alignements assez précis. Pour le groupe des halogènes, l'hydrogène est seul hors de la droite, son énergie étant trop faible. Les alcalins s'alignent bien. Les alcalino-terreux font de même; le magnésium n'est pas aberrant, ce qui est assez exceptionnel. Par contre, le béryllium est légèrement trop haut. Pourtant, on peut, en première approximation, le considérer comme faisant partie du groupe. La famille de l'oxygène fournit d'aussi bons résultats. Les quatre droites que je viens d'indiquer convergent sensiblement au même point, défini à peu près, par : $Y = 2,7$ et $X = 2,2$.

(B) *Les réfractions atomiques moléculaires et ioniques.* — Les réfractions moléculaires (1, 2 et 3), rapportées à une même fréquence lumineuse, conduisent toujours à des alignements. Ce fait est dû à ce que, dans ces conditions, les réfractions atomiques donnent des droites et que de plus, la loi d'additivité à partir de ces réfractions atomiques, est correcte. (Ces incréments se rapportent à la formule de Lorenz-Lorentz). Les « déformabilités » doivent être proportionnelles aux réfractions atomiques pour les gaz nobles et, en première approximation, après quelques légères corrections, pour les cristaux. Elles s'alignent aussi par conséquent. C'est ce que prouve le tableau qui suit :

$$\begin{aligned} \text{Anions halogénés} &: Y = 1,48.X + 0,53 \\ \text{Cations alcalins} &: Y = 0,71.X - 0,08 \end{aligned}$$

	He	Ne	A	Kr	Xe
λ	0,202	0,392	1,629	2,46	4,00
	—	F	Cl	Br	I
Y ex.	—	0,99	3,05	4,17	6,28
Y cal.	—	1,09	2,90	4,12	6,37
	Li	Na	K	Rb	Cs
Y ex.	0,07	0,21	0,87	1,81	2,79
Y cal.	0,06	0,21	0,97	1,66	2,76

En solution aqueuse, les réfractions atomiques limites des ions fournissent des résultats semblables.

$$\begin{aligned} \text{Anions halogénés} &: Y = 1,75.X + 1,49 \\ \text{Cations alcalins} &: Y = 0,531.X + 0,258 \\ \text{Cations alcalino-terreux} &: Y = 0,451.X - 0,58 \end{aligned}$$

	Ne	A	Kr	Xe
X.....	1	4,2	6,2	10,4
	F	Cl	Br	I
Y expé.....	3,5	9,0	12,6	19,0
Y calc.....	3,2	8,8	12,4	19,7

	Na	K	Rb	Cs
Y expé....	1	2,1	3,5	6,0
Y calc.....	0,8	2,5	3,5	6,8
	Mg	Ca	Sr	Ba
Y expé.....	0,3	1,3	2,1	4,1
Y calc.....	(- 0,13)	1,3	2,2	4,1

Comme d'habitude, le cation magnésium se classe à part des alcalino-terreux.

(C) *Les coefficients diamagnétiques de Pascal.* — Les éléments chimiques et leurs composés sont ou diamagnétiques ou paramagnétiques ou ferromagnétiques. Dans le premier cas, les coefficients diamagnétiques sont à peu près indépendants de la température et de l'état physique (Curie). Pourtant le graphite, le bismuth, l'antimoine et le tellure ne suivent pas la première règle. Le carbone désobéit à la seconde. Dans les combinaisons chimiques simples, le coefficient diamagnétique moléculaire est une propriété additive (Pascal, 4 et 5), de sorte qu'il est calculable à partir d'incréments caractéristiques des atomes, de la nature de leurs liaisons et des particularités de structure. La simple liaison est sans effet. Les coefficients atomiques calculés à partir de la loi d'additivité peuvent être différents de ceux des éléments à l'état libre. Alors que le diamant, l'azote, l'hydrogène et les halogènes ont approximativement le même coefficient diamagnétique, qu'ils soient ou non combinés, l'oxygène et le baryum au contraire, sont paramagnétiques à l'état libre et diamagnétiques dans les combinaisons. Dans cette étude, les coefficients se rapportent à ceux déduits de la loi d'additivité (4 et 5), à partir de dérivés simples dont les structures ont été déjà bien établies par d'autres considérations physiques. Les données pour les gaz rares me paraissent encore incertaines, j'ai préféré prendre pour abscisses les coefficients diamagnétiques des alcalins. Dans le tableau qui suit, j'ai multiplié les coefficients diamagnétiques-atomiques par $(- 10^6)$ pour faciliter l'écriture.

Groupe des halogènes	: $Y = 1,17.X - 1,7$
— de l'azote	: $Y = 2,19.X - 14,6$
— de l'oxygène	: $Y = 1,03.X - 4,5$
— du carbone	: $Y = 0,53.X + 9,5$
— du bore	: $Y = 0,56.X + 2,4$
— des alcalino-terreux	: $Y = 1.X - 2,6$
Sous-groupe du zinc	: $Y = 0,50.X$
— du cuivre	: $Y = 0,53.X + 8,8$

Le manque de données ou l'absence de diamagnétisme ne permet pas de calculer d'autres groupements.

	Li	Na	K	Rb	Cs	(87)
X.....	4,2	0,2	18,5	27,2	41,0	67 extrapolé
	H	F	Cl	Br	I	
Y expé.....	2,9	5,9	20,1	30,5	44,6	
Y calc.....	3,2	9,0	20,9	30,1	46,2	
	O	S	Se	Te		
Y expé.....	4,6	15,0	23,1	37,5		
Y calc.....	4,9	14,6	22,5	37,7		
	N	P	As	Sb		
Y expé.....	5,5	26,3	43 (env.)	74		
Y calc.....	5,5	25,9	44,9	75,1		

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Y expé.....	6,0	20,0	—	30,3	45,8
Y calc.....	14,4	19,3	23,9	31,2	45,0
	B	Al	Ga	In	Tl
Y expé.....	7,3	13,2	16,8	26,0	40,3
Y calc.....	7,5	12,7	17,6	25,3	39,9
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Y expé.....	8,55	10,1	15,9	24,5	38,2
Y calc.....	1,6	6,6	15,9	24,6	38,4
			Zn	Cd	Hg
Y expé.....			13,5	20,0	33,4
Y calc.....			13,6	20,5	33,5
			Cu	Ag	Au
Y expé.....			18 (env.)	31,0	45,8
Y calc.....			23,7	31,3	45,6

L'influence de la valence est négligée on bien, dans un même groupe, la valence est constante. Les coefficients angulaires des diverses droites sont tous positifs. Les valeurs de la fonction, à l'origine des abscisses, sont tantôt positives, tantôt négatives. L'ensemble des résultats vérifie simultanément la loi d'alignement, mes règles de correspondance et la loi d'additivité des coefficients diamagnétiques. A noter plus particulièrement, la droite « hydrogène-halogènes » et la droite « bore, aluminium, gallium, indium, thallium ». Par contre le carbone fournit une anomalie inexplicable. Alors que le résultat expérimental prouve qu'il est pareillement lié dans le diamant et dans les composés organiques saturés, le résultat calculé semble plutôt le rapprocher du graphite pulvérisé, aux environs de 300°. Pour l'indium, j'ai calculé le module sur le trichlorure d'indium. La valeur (5,9) pour le fluor paraît anormale. La valeur calculée (9,0) s'accorde bien mieux avec les résultats sur le fluorobenzène et le fluorure de sodium.

	Expé.	Calc. avec F = 5,9	Calc. avec F = 9,0
FNa	21,0	15,1	18,2
C ₆ H ₅ F	58,4	56,4	59,5

(D) *Les volumes atomiques.* — Le volume atomique d'un élément solide est $V = P/D$ où P est le poids atomique et D la densité de ce solide et qui dépend *a priori* de la température et de l'état cristallin. L'expérience montre en réalité que la température, dans les conditions habituelles, intervient assez peu, de sorte qu'on peut, sans grande erreur, ne pas en tenir compte. Par contre, elle dépend souvent de la structure et les variations peuvent dans quelques cas, être très importantes. Aussi avais-je jugé nécessaire (3) de faire les comparaisons dans chaque groupe, avec des états cristallins très voisins. C'est sur ce dernier point que je veux revenir ici. J'ai trouvé que pour quelques groupes, on a :

$$[1] \quad V = a.n^3/N + b$$

où (a) et (b) sont des constantes caractéristiques de la série; (n) le nombre quantique principal (N) le numéro atomique, si tous les

éléments ont le même système cristallin. Cette relation est effectivement satisfaite pour les gaz nobles (cubiques à faces centrées, sauf sans doute l'hélium) pour les alcalins (cubiques à corps centré); mais aussi par tout le groupe alcalino-terreux (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra). Or, dans ce dernier cas, il ne devrait pas en être ainsi car les divers éléments ont des structures cristallines assez différentes. Il y a donc une coïncidence due à ce que les variations d'état ne perturbent presque pas les densités dans ce cas particulier. Dans d'autres exemples, je trouve au contraire que de faibles différences dans la nature de la maille cristalline apportent de grandes perturbations. En conséquence, la formule [1] ne doit être appliquée que dans un groupe rigoureusement de même forme cristalline. Des faits analogues nécessairement se produisent quand on compare les volumes atomiques à ceux des gaz nobles correspondants. Je reprends l'étude de la loi d'alignement pour corriger, préciser et étendre les résultats que j'avais donnés (3).

Pour les nouveaux calculs, je prends comme précédemment, les volumes atomiques des gaz nobles déduits de la relation :

$$[2] \quad V = 11,33.n^3/N + 10,6$$

La règle alors énoncée étant légèrement incorrecte, je la remplace par celle-ci : *les volumes atomiques des éléments d'un groupe de Carlsohn ayant tous une structure cristalline rigoureusement semblable, s'alignent par rapport aux gaz nobles qui leur correspondent.*

Groupe des alcalins (cub, c, c, aic)	: Y = 2,825.X — 32
Sous-groupe du cuivre (cub, f, c, Cu)	: alignement normal
Groupe des alcalino-terreux	: diverses structures
Sous-groupe du zinc	: — —
Groupe du bore	: — —
Sous-groupe des terres rares	: incalculable
Groupe du carbone (cub, f, c, Dia, sauf le plomb)	: Y = 0,975.X — 15,8
Sous-groupe du titane (hex)	: Y = 0,685.X — 10,6
Groupe de l'azote (hex)	: Y = 0,840.X — 12,2
Sous-groupe du vanadium (cub, c, c, aic)	: Y = 0,260.X + 0,7
Groupe de l'oxygène (rhomb)	: Y = 0,55.X + 0,5
Sous-groupe du chrome (cub, c, c, aic)	: Y = 0,3.X — 1,68
Groupe des halogènes	: diverses impossibilités
— du nickel (cub, f, c, Cu)	: Y = 0,240.X — 0,7
— du cobalt (—)	: Y = 0,290.X — 2,1
— du fer	: structures variables
— des gaz nobles (cub, f, c, Cu)	: groupe de base

	He	Ne	A	Kr	Xe	Rn	(104)
	16,28	19,66	27,60	30,65	36,77	39,03	47,87
	Li	Na	K	Rb	Cs	(87)	—
Y expé.....	13,10	23,71	46,51	55,74	70,00	—	
Y calc.....	13,93	23,25	45,97	54,58	71,87	—	
		C	Si	Ge	Sn	Pb	
Y expé.....		3,41	11,66	13,56	20,64	18,27	
Y calc.....		3,4	11,1	14,1	20,1	22,2	
				Ti	Zr	Ct	Th
Y expé.....				10,66	14,20	16,1	22,72
Y calc.....				10,4	14,6	16,1	22,2
		N	P	As	Sb	Bi	
Y expé.....		13,04	11,48	13,09	18,23	21,32	
Y calc.....		7,5	11,0	13,5	18,7	20,6	

			V	Nb	Ta	
Y expé.....			8,69	10,07	10,82	
Y calc.....			8,7	10,3	10,9	
	O	S	Se	Te	Po	
Y expé.....	11,22	15,45	16,50	20,50	—	
Y calc.....	11,32	15,68	17,36	20,72	21,06	
			Cr ₂	Mo	W ₂	U
Y expé.....			7,51	9,41	9,53	12,72
Y calc.....			7,51	9,35	10,03	12,68
			Co ₂	Rh	Ir	
Y expé.....			6,62	8,24	8,61	
Y calc.....			6,7	8,1	8,7	
			Ni ₂	Pd	Pt	
Y expé.....			6,59	8,91	9,10	
Y calc.....			6,8	8,6	9,2	

Pour l'hélium, j'utilise le volume théorique (16,28) très différent du volume expérimental (27,4). Ce serait le volume qu'aurait ce corps s'il cristallisait comme ceux de son groupe. Cette remarque s'applique à l'élément inconnu 104. Les différences structurales ayant sans doute peu d'effet dans le groupe des alcalino-terreux, j'avais obtenu une droite. Je n'en tiens pas compte ici. Le groupe du carbone présente, au contraire, un cas typique des perturbations apportées par les variations de structures cristallines. Pour le diamant $V = 3,41$ et pour le graphite $V = 5,33$. Avec l'étain. V oscille de 16,3 à 20,64. La droite moyenne que j'avais calculée, n'était satisfaisante que grâce à un choix arbitraire des données sans tenir compte de l'état cristallin. Actuellement le plomb seul ne s'aligne pas, parce qu'il est du type cubique à faces centrées (Cu), pourtant assez voisin du type cubique à faces centrées (Dia). Les familles de l'azote et de l'oxygène fournissent des exemples analogues. L'azote, qui est cubique, ne peut s'aligner avec ses voisins. Bien que l'alignement soit satisfaisant, le groupe du fer est éliminé de ce tableau, parce que le fer est trop éloigné, cristallinement, du ruthénium et de l'osmium. En résumé, il y a alignement chaque fois qu'il y a identité de structure cristalline dans tout le groupe correspondant, et chaque fois que la densité est peu influencée par les systèmes cristallins.

L'existence des alignements précédents et la validité de la formule [2] pour les gaz nobles, me conduit à :

$$[3] \quad V = \frac{A \cdot n^3}{Z + m} + B$$

où A et B caractérisent le groupe correspondant d'éléments solides de même structure cristalline, où Z est le numéro atomique de l'élément, où (m) est un nombre entier, positif ou négatif, qui, dans mon tableau général (3) des comparaisons, définit la colonne verticale contenant les éléments du groupe. Si N est le numéro atomique du gaz noble correspondant à l'élément Z, j'ai $N - Z = m$. Par exemple, $m = 1$ pour les halogènes. (n) n'est plus que rarement le nombre quantique principal. C'est toujours le numéro qui définit, dans mon tableau des comparaisons, la ligne horizon-

taie sar laquelle se trouve l'élément Z. Par exemple $n = 1$ pour H, He, Li et Be; $n = 2$ pour B, C, N, O, F, Ne, Na et Mg. La nouvelle formule [3] remplace la formule [1], dont elle est d'ailleurs voisine.

Je trouve, d'autre part, pour les constantes réticulaires (a) des gaz nobles, une relation suffisante et assez approchée de celle de Lantié et Oswald (6) :

$$(a) = 4,285.n/N^{1/3} + 0,54$$

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	R_m	(104)
(a) calc.....	3,04	4,51	5,44	5,73	6,21	6,36	6,91
(a) expé.....	?	{ 4,50 4,54	{ 5,42 5,59	{ 5,69 5,78	{ 6,19 6,23	6,33	

Etant donné, d'autre part, la règle d'alignement des paramètres cristallins de Lantié et Oswald, j'obtiens :

$$[4] \quad (a) = \frac{C.n}{(Z + m)^{1/3}} + D$$

avec les notations habituelles, valable naturellement pour un groupe d'éléments isocristallins.

Enfin, si dans les formules précédentes, je remplace les volumes atomiques par le carré de la longueur d'onde ultraviolette du seuil de l'effet photo-électrique sélectif, j'arrive à des formules analogues et à des conclusions semblables.

(E) *Les chaleurs moléculaires de formation des solides à pression constante* (Q S). — J'ai montré que le paramètre (a) est une fonction linéaire de la chaleur moléculaire de formation des solides à la pression ordinaire, les composés initiaux et final étant pris dans leur état physique vrai à 18° et sous une atmosphère. Dans chaque groupe correspondant (a) se rapporte au même axe cristallin. Dans ces mêmes conditions, la chaleur (Q. S.) est aussi une fonction linéaire de celle ($q s$) des halogénures du lithium. Si (α) désigne le paramètre cristallin du gaz noble correspondant, j'ai donc simultanément :

$$[5] \quad (a) = k.(QS) + l \quad [6] \quad (a) = p.(\alpha) + q \quad [7] \quad (QS) = r.(qs) + s$$

Si le système cristallin est constant dans tout un groupe d'halogénures, [5], [6] et [7] sont satisfaites simultanément. Si le système cristallin varie dans le groupe, [5] et [6] ne sont pas satisfaites. Par contre [7] peut l'être.

Les halogénures alcalins et d'ammonium (cub, ClNa) obéissent à la fois aux trois relations, sauf FNH₄ (hex, ZnO) qui ne suit aucune des règles. Avec les halogénures du Césium (cub, CsCl), seul FCs (cub, ClNa), est aberrant dans les relations précédentes. De même pour les hydrures qui pourtant ont même structure. Le coefficient angulaire (k) varie mais reste négatif, dans toutes les comparaisons. Dans le groupe, plus les atomes sont éloignés, entre eux, plus la chaleur moléculaire de formation est petite. Avec les dérivés de la famille de l'oxygène, la formule [7] n'est correcte que dans certaines

conditions, sur lesquelles je me suis étendu ici même. Si elles ne sont pas remplies, même si alors les structures sont semblables, [7] et [5] ne sont pas valables. Au contraire, si elles sont satisfaites, [5] est correcte pourvu que les corps soient isocristallins.

L'existence de la formule [4], lorsque l'ensemble des restrictions imposées à [6]⁻ et [7] est rempli totalement conduit à :

$$[8] \quad (QS) = \frac{d \cdot n}{(Z + m)^{1/3}} + e$$

où (*d*) et (*e*) sont les constantes du groupe. Evidemment, (*n*), (*m*) sont les numéros de position dans ma classification de correspondance, de l'élément variable de numéro atomique *Z*.

Conclusions. — Les énergies d'ionisation, les réfractions atomiques (calculées par la formule de Lorenz-Lorentz et rapportées à une même fréquence), les volumes atomiques et les coefficients atomiques de Pascal permettent de retrouver les groupes de Carlsohn en donnant sous certaines conditions, de bons alignements. Il en est de même avec les chaleurs moléculaires de formation sous pression constante.

Dans chaque groupe, les volumes atomiques, les paramètres cristallins, les chaleurs moléculaires de formation sont des fonctions des nombres de position dans la classification de correspondance, de l'élément variable et aussi de son numéro atomique.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) R. LAUTIÉ, *Journ. Chim. Phys.*, 1937, 34, 452.
- (2) R. LAUTIÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 34, 863.
- (3) R. LAUTIÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 695.
- (4) PASCAL, *C. R.*, 1914, 158, 1895.
- (5) PASCAL, *C. R.*, 1921, 173, 144.
- (6) LAUTIÉ et OSWALD, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 277.

N° 143. — Application de l'effet Raman à l'étude de l'isomérisie *cis-trans* de quelques composés cyclaniques; par G. CHIURDOGLU et A. GUILLEMONAT.

(3.5.1938.)

Les spectres de 19 stéréoisomères cyclaniques sont décrits. Quelques règles sont dégagées permettant dans certains cas de reconnaître, par simple examen du spectre, la position *cis* ou *trans*, des substitutions, par rapport au plan du cycle.

L'un de nous ayant préparé et séparé quelques isomères *cis-trans* de la série cyclanique, il nous a paru intéressant d'en faire les spectres Raman, car il n'y a, à notre connaissance, que quelques exemples de spectres de tels composés (1).

Les résultats généraux sont les suivants :

a) Pour un couple donné, les spectres de deux isomères sont nettement différents et impossibles à confondre.

b) Il n'existe aucune règle apparente permettant de déterminer si un corps est *cis* ou *trans*, mais il semble exister de telles règles à l'intérieur d'une série bien déterminée de corps.

Nous avons étudié successivement trois de ces séries : d'abord 4 couples de cyclopentanes α substitués, 5 cyclopentanol tertiaires 1.2 dialkylés et enfin les trois couples de di méthyl cyclohexanols tertiaires ortho, méta, para.

Tous les spectres publiés ici ont été excités avec la raie ϵ 4359 Å du mercure, les corps à étudier ayant été placés dans des tubes de la forme habituelle mais argentés sur une moitié, ce qui a l'avantage de réduire le temps de pose d'environ 30 0/0. Nous n'indiquons dans nos tableaux que les fréquences comprises entre 0 et 1500, celles de la région 3000 sont en effet moins intéressantes et impossibles à pointer avec précision avec l'excitation ϵ .

Quant aux constantes des corps étudiés, nous ne les donnons pas ici; elles ont toutes été publiées antérieurement ainsi que les méthodes de préparation (2).

Cyclopentanes α substitués. — Nous avons fait les spectres de 4 couples de stéréoisomères à savoir ceux des 1.2-diméthyl, méthyl-éthyl, diéthyl et méthyl-propyl cyclopentanes.

Les résultats obtenus sont dans le tableau I.

Les conclusions que nous avons pu dégager de ces spectres sont les suivantes :

1° Les quatre fréquences caractéristiques du cycle en C_5 signalées par Godchot (3) se retrouvent assez bien :

La raie 1290 n'est pas déplacée, elle varie pour les 8 corps étudiés de 1287 à 1295.

La raie 1205 est abaissée de 15 unités, sa fréquence varie de 1189 à 1194.

La raie 1032 est élevée, sa fréquence varie de 1040 à 1051.

La raie de fréquence 889 est la plus intéressante, elle est d'ailleurs le plus souvent accompagnée d'une raie de fréquence légèrement supérieure, dans tous les cas *la raie correspondante du composé cis a une fréquence inférieure ou au plus égale à celle du composé trans*; en effet nous avons :

Diméthyle cis	886	diéthyle cis	890	911	
— trans	893	— trans	900	911	
Méthyle éthyle cis....	864	903	méthylpropyl cis....	890	918
— — trans..		908	— trans..	894	918

il est à signaler que ces fréquences correspondent à des raies fortes.

2° Tous les dérivés *cis* possèdent une raie qui n'existe pas dans l'isomère *trans* et dont la fréquence varie de 1107 à 1120. C'est aussi une raie forte du spectre.

3° Tous ces carbures possèdent dans la région de 1330-1360 une

TABLEAU I.

Diméthylcyclopentanes		Méthylcyclopentanes		Diéthylcyclopentanes		Méthylcyclopentanes	
cis	trans	cis	trans	cis	trans	cis	trans
			169 ff		194 ?		
		234 ff	192 f				
		261 ff	224 f				
282 f		295 f	246 f				266 m
306 f		314 f	281 aF		295 ?	295 f	
392 m		338 f		329 aF	325 F	315 m	318 m
		355 f				340 f	358 ff
373 f		376 ff				377 m	
		400 aF	420 F	402 aF		404 f	412 m
		471 m	487 F	412 aF	435 aF	438 ff	457 m
493 aF	495 m	496 m		461 f	475 baF	499 ff	506 m
529 ?	527 m	523 ff	524 aF	480 m			
		543 ff	563 ff	505 m			
		593 f	591 ff				
		633 ?	608 f			589 ff	
		648 ff					
		685 ?					
709 ff		707 ?				697 ff	
		742 aF	743 m			736 m	740 f
763 TF	767 bm	763 f	764 aF	758 aF	760 b aF	772 m	
		796 m				795 f	795 f
		808 m	801 m	803 m	814 bm		
837 ?	862 f	839 m	860 aF	822 m		835 f	836 f
886 TF	893 F	884 aF	908 TF	890 F	900 aF	890 F	894 F
		903 F		911 aF	911 F	918 aF	918 m
949 m	957 m	932 m	935 m	940 m	951 b aF		947 ff
		965 m	974 aF	957 aF		978 aF	978 f
981 m	996 m	981 m		981 m			1001 f
1020 aF	1026 m	1009 f	1008 aF	1010 m	1010 aF	1024 m	1030 bF
1042 m	1070 m	1047 aF	1040 aF	1047 TF	1047 aF	1050 m	
1078 m	1066 m	1084 m	1083 F	1092 aF	1094 aF	1080 m	1090 bF
1107 m		1113 m		1120 aF		1118 m	
1161 m	1136 m	1155 m	1141 bF	1153 aF	1142 aF	1152 m	1140 baF
1194 m	1156 m	1191 aF	1190 aF	1194 aF	1192 aF	1189 m	1190 aF
1262 m		1250 m		1253 aF	1271 f	1236 ff	1236 m
1292 m		1291 m	1287 aF	1295 aF	1299 ff	1261 f	1294 F
1311 m		1328 ff		1334 aF		1292 aF	
		1343 ff				1313 aF	
1343 m	1333 m	1359 m	1343 F	1365 aF	1351 aF	1346 aF	1342 F
1377 ff							
1450 b TF	1452 b TF	1454 b TF	1452 b TF	1452 b TF	1451 b TF	1447 b TF	1448 bTF

raie moyenne assez nette dont la fréquence est toujours plus élevée pour le cis que pour le trans :

Diméthyl cis.....	1343	diéthyle cis.....	1365
— trans....	1333	— trans....	1351
Méthyléthyl cis...	1359	méthylpropyl cis.	1316
— trans.	1343	— trans.	1342

4° On peut encore signaler une raie vers 1010 chez les méthyléthyl et diéthyl cyclopentanes et une raie correspondante vers 1025 pour les diméthyl et méthylpropyl cyclopentanes.

Cyclopentanol tertiaires α substitués. — Nous en avons étudié 5, à savoir les diméthyl-1.2-cyclopentanol cis et trans, les méthylpropylcyclopentanol cis et trans et le diéthylcyclopentanol trans. Les dénominations cis et trans se rapportent aux positions des radicaux alkyles. Lors de la préparation du dernier de ces alcools il ne s'est produit qu'un seul isomère, le trans, identifié par ses vitesses de réaction (4), le spectre Raman permet de confirmer ce résultat.

Les spectres de ces alcools sont très difficiles à pointer, ils se composent en effet de raies pour la plupart extrêmement floues.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Diméthylcyclopentanol				Diéthylcyclopentanol		méthylpropylcyclopentanol			
cis		trans		trans		cis		trans	
		264	m			280	?	226	?
				325	aF	316	?	309	?
359	ff	355	ff			362	ff		
393	ff	385	ff			393	ff		
411	ff					424	ff		
462	f	445	ff	472	ff	501	f		
522	m	541	m	522	m	528	f	527	?
		570	f	568	ff	574	?	548	?
604	bm	606	?	607	ff	595	?	587	m
705	bm			733	?				
749	ff	731	F	756	?	746	?		
836	ff	796	ff	850	ff	800	f	803	?
		846	f	860	ff	842	f	841	f
887	m	896	F	878	ff	898	aF	898	F
904	m			909	aF	911	aF		
929	m	920	m			941	m	931	m
956	f	958	f	952	f				
970	f			973	f	981	m	984	ff
1010	m	1006	ff	1014	ff	1010	aF	1010	f
1028	aF	1044	bm	1021	f	1040	aF	1043	f
1077	bm	1086	m	1056	m	1092	bf	1083	f
1117	f	1110	m	1069	ff			1105	f
						1102	bff	1150	ff
1210	f	1215	ff	1204	ff	1205	ff	1205	ff
1268	?							1301	ff
1319	f			1319	ff	1305	m	1313	ff
1448	bF	1458	bF	1462	bF	1446	bF	1452	bF

On en peut conclure :

1° Les fréquences caractéristiques du cycle se retrouvent assez mal sauf la fréquence 890 qui correspond à une raie forte.

2° Les spectres de ces alcools présentent des analogies avec ceux des cyclopentanes précédemment étudiés, mais les analogies du spectre d'un alcool cis par exemple sont aussi grandes avec le spectre du carbure trans correspondant qu'avec celui du carbure cis, ce qui s'explique, car si les substituants alkyls sont en position cis l'oxyhydrile lui est en position trans.

3° Les alcools cis possèdent deux raies de fréquences voisines de 900 alors que les alcools trans n'en possèdent qu'une :

Diméthyl cis.....	887	904	diméthyl trans.....	896
Méthylpropyl cis...	898	911	méthylpropyl trans..	898
		Diéthyl trans.....	909	

Diméthylcyclohexanols tertiaires stéréoisomères. — Nous avons étudiés les six corps possibles : ortho, méta, para cis et trans. L'étude de ces six stéréoisomères nous a paru intéressante en vue de rechercher la relation qui existe entre une isomérisie de position (o, m, p) et la variation de certaines fréquences du spectre.

Le spectre du paradiméthylcyclohexanol est certainement incomplet; ce corps fond en effet à 72° et maintenu à cette température ne tarde pas à donner un fond continu intense.

La dénomination cis ou trans se rapporte comme pour les cyclopentanol précédents à la position des substituants alkyls.

Les résultats obtenus sont dans le tableau III.

On peut en conclure :

1° Les cinq raies caractéristiques du cycle en C₆, signalées par Godcbot (5), se retrouvent ainsi :

	440	801	1029	1165	1268
o cis.....	443	801	1013	1169	1261
o trans...	439	707	1005	1173	1272
m cis....	420 435	801	1014	1176	1269
m trans...	400 441	804	1030	1175	1267
p cis.....	445	788	1007	1175	1259
p trans...	440	790	1026	1180	1262

TABLEAU III.

Diméthylcyclohexanols tertiaires.

Ortho		Méta		Para	
cis	trans	cis	trans	cis	trans
		153 f			149 f
285 f		282 bff	259 ff		
			287 ff		
330 f	370 ff	332 m	335 ff	334 m	323 F
376 bf		420 m	409 m		
443 m	439 F	435 f	446 ff	445 aF	440
464 f	466 ff	453 f			
481 ff		481 f	486 ff		
		532 ?	513 ff		
			541 ff		
524 F	553 aF	563 F	577 F	492 aF	
567 f	579 f				
598 f		636			682 m
695 TF	606 TF	734 TF	740 F	719 TF	719 F
801 m	797 f	801 m	804 m	787 F	789 m
836 m	827 f		849 m		841 ?
854 m	853 aF	865 m	878 f		
887 m	885 f				
913 m	908 m	915 f	907 f	908 m	900 ff
945 baF	942 F	958 F	949 f	937 m	928 ff
968 F	962 ff	984 m	968 f	964 m	950 ff
			993 f	977 m	
1013 aF	1005 bF	1014 m	1030 f	1007 F	1026 m
1063 m	1063 f	1048 f			
1090 m	1087 f	1073 TF	1075 F	1081 F	1070 m
	1121 ff	1136 m	1094 ff		
1156 m	1150 ff				
1169 m	1173 aF	1176 m	1175 m	1175 m	1180 bm
1237 f	1232 f	1212 m	1224 f		1215 f
		1240 ff		1259 aF	
1261 F	1272 aF	1269 bm	1267 f	1274 m	1262 f
1301 f	1501 ff	1308 m	1309 f	1305 m	1305 m
1337 f	1348 f	1343 m	1352 bf	1345 aF	1345 m
1352 ?		1360 m			
1452 bTF	1455 bTF	1440 TF	1432 m	1438 TF	1429 m
		1459 F	1460 F	1462 TF	1458 F

Tous ces corps possèdent en outre 4 raies communes dont les fréquences sont 1345-1352, 1301-1309, 900-913, 323-335, et deux raies très fortes dans les régions 492-577 et 695-740.

2° Les positions ortho, méta, para sont caractérisées par la fréquence voisine de 700 à savoir : 695 pour l'ortho, 737 pour le méta, 719 pour le para.

3° Les isomères cis et trans ont des spectres très voisins, mais la raie au voisinage de 500 a une fréquence très nettement supérieure dans le trans, c'est l'inverse pour la raie 440 tout au moins

pour les isomères ortho et para, pour les isomères méta cette raie est dédoublée et la règle s'applique encore à la raie forte de ce doublet (?)

Conclusion. — La conclusion la plus nette qui se dégage de cette étude est que pour les cyclopentanes 1.2 substitués la fréquence « 890 » est toujours dans les composés trans supérieure ou égale à celle du composé cis. Ce résultat est à rapprocher du fait que dans les cyclohexanes 1.2 substitués, il existe une raie forte au voisinage de 750 à laquelle la présente règle s'applique (6).

D'autre part on peut dire, une fois de plus, que plus peut-être que tout autre mesure physique, le spectre Raman permet de distinguer à coup sûr deux stéréoisomères par rapport au plan du cycle.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) Voir notamment : O. MILLER et L. PIAUX, *C. R.*, 1933, 197, 412. — O. MILLER et L. PIAUX, *C. R.*, 1935, 201, 76. — G. DUPONT, W. ZACHARWICZ et R. DULOU, *C. R.*, 1934, 199, 165. — M. GODCHOT, G. CAUQUIL et R. CALAS, *C. R.*, 1936, 202, 1169.

(2) G. CHIURDOOLU : a) *Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1932, 41, 152; b) 1933 42, 349; c) 1934, 43, 38; d) 1935, 44, 527; e) 1933, 47, 000; f) II^e Congrès National des Sciences, Bruxelles, 1935.

(3) M. GODCHOT, E. CANALS et G. CAUQUIL, *C. R.*, 1932, 194, 1574.

(4) G. CHIURDOGLU, *Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1935, 44, 536-539.

(5) M. GODCHOT, E. CANALS et G. CAUQUIL, *C. R.*, 1932, 194, 176.

(6) O. MILLER et L. PIAUX, *loc. cit.*

(Laboratoire de Chimie de l'E. N. S. et Laboratoire de Chimie Générale, Université libre de Bruxelles.)

N° 144. — Sur le nickel Raney; par J. AUBRY.

(5.5.1938.)

Le nickel Raney est susceptible de réagir sur l'eau dans certaines circonstances, et l'on peut rattacher à cette réaction ses propriétés réductrices en milieu aqueux.

Ce nickel actif réagit facilement avec les solutions d'hyposulfite, sulfite, sélénite, séléniate, arsénite et arséniate.

En présence de nickel Raney, plusieurs hydrogénations catalytiques sous pression, en chimie minérale, sont possibles, en particulier la réduction des solutions de perchlorate.

Enfin, il y a identité de comportement entre le nickel Raney et le nickel gorgé d'hydrogène cathodique.

Nous nous sommes proposé d'étudier les propriétés catalytiques du Ni Raney en chimie minérale.

Ce nickel est à notre avis un catalyseur actif parce qu'il est préparé à température relativement basse, 100 à 110°, et que son état de division est très grand, puisqu'il provient de l'attaque par les

alcalis des composés définis NiAl_2 et NiAl_3 , contenue dans les alliages AlNi d'une teneur en Ni inférieure à 50 0/0.

Le nickel Raney que nous avons utilisé contient comme impuretés, en plus d'une teneur élevée en H adsorbé ou absorbé : de l'aluminium (de 1 à 3 0/0), du fer (1 0/0), du cuivre (0,1 0/0) du cobalt (0,05 0/0), du manganèse (0,04 0/0), de l'alcali (de 0,1 à 0,6 0/0).

Pour éliminer la plus grande partie de l'aluminium restant, il est nécessaire de prolonger l'ébullition dans la soude ou la potasse concentrée, mais cette ébullition prolongée provoque le départ de la plus grande partie de l'hydrogène adsorbé et favorise la coalescence des grains de nickel : on constate en effet :

1° Que le nickel change d'aspect, en particulier il diminue de volume apparent et sa teinte devient plus foncée ;

2° Qu'il perd de son activité.

On doit donc éviter de prolonger l'ébullition par trop longtemps. Le nickel actif renfermera donc toujours 1 à 2 0/0 de Al.

De même, il faut éviter d'éliminer totalement la potasse si l'on veut conserver du nickel Raney, parce que HOK insolubilise un film de $(\text{HO})_2\text{Ni}$ à la surface des grains de métal.

En effet, le nickel Raney, en l'absence totale de potasse, réagit sur l'eau, mais la réaction s'arrête très vite par suite du recouvrement du métal par $(\text{HO})_2\text{Ni}$.

Réaction du Ni Raney sur l'eau.

Pour mettre cette réaction en évidence, nous lavons du nickel Raney par décantations successives jusqu'à cessation de réaction à la phénolphthaléine et nous opérons encore 2 ou 3 lavages avec de l'eau distillée : on peut aisément constater que la décantation, rapide tant qu'il reste de la potasse en solution, devient au contraire lente dans l'eau pure.

Ce nickel est soumis ensuite au lavage électroosmotique dans un dispositif très simple d'électrodialyse :

Le compartiment anodique est formé par un tube fermé à son extrémité inférieure par une membrane de parchemin, l'anode est un panier de platine.

Le compartiment central est constitué par un tube plus large, fermé lui aussi par une membrane de parchemin et le compartiment cathodique est constitué par un bécber, la cathode étant un disque de toile de platine.

Les trois compartiments sont concentriques et l'on maintient un écartement de 4 cm. environ entre les deux électrodes.

Si l'on applique une différence de potentiel de 220 V. entre les électrodes, on constate que le nickel dégage de l'hydrogène et que la paroi de parchemin séparant le nickel du compartiment cathodique se recouvre d'une couche d'hydroxyde vert.

Si on remplace la cloison de parchemin par une paroi en terre poreuse (vase de pile), cet hydroxyde, colloïde positif, traverse la cloison poreuse et se trouve en assez grande quantité dans le compartiment cathodique.

La réaction $\text{Ni} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{HO})_2\text{Ni} + \text{H}_2$ se continue d'autant plus facilement que l'on élimine $(\text{HO})_2\text{Ni}$ au cours de sa formation, c'est ce qui se passe dans le champ électrique : l'hydroxyde doit protéger le métal et cette protection est plus grande en un milieu légèrement alcalin $(\text{HO})_2\text{Ni}$ étant totalement insoluble — alors que sa solubilité dans l'eau pure n'est pas négligeable (12 mg. par litre) — la protection par $(\text{HO})_2\text{Ni}$ en l'absence de champ électrique est complète, ce qui explique que le métal conserve toute son activité.

Nous avons signalé que lors des lavages successifs du Ni, celui-ci tendait à passer à l'état colloïdal. Ces faits s'expliquent très simplement par la peptisation du Ni par $(\text{HO})_2\text{Ni}$. Quand on floccule ce dernier par un alcali, on détruit la peptisation.

Cette réaction du nickel sur l'eau se poursuit en présence des solvants de l'hydroxyde : par exemple une solution ammoniacale de sels ammoniacaux, *en l'absence de tout oxydant*, dissout le nickel Raney avec dégagement continu de H_2 et la solution se colore en bleu par suite de la formation du complexe ammoniacal.

A froid, le dégagement gazeux dure plusieurs jours mais la dissolution du métal n'est pas totale. Pour rendre la dissolution complète, il faut opérer en vase clos à 100° : en 10 heures, on dissout 2 g. de nickel dans un mélange de 75 cm³ d'ammoniaque à 10 volumes et 5 g. de ClNH_4 .

Propriétés réductrices du nickel Raney en solution aqueuse neutre ou alcaline.

La réaction du nickel sur l'eau permet d'expliquer les propriétés réductrices du nickel Raney en solution aqueuse neutre ou alcaline (des précisions analytiques seront données ultérieurement) :

Réduction des nitrites et nitrates alcalins en NH_3 et en base, des chlorates, bromates, iodates, des hypochlorites, des ferricyanures, du permanganate, des molybdates, des tungstates, des sels ferriques.

L'azote même par barbotage dans une émulsion de Ni Raney donne des traces d'ammoniac.

Par contre, ni les perchlorates ni les chromates ne sont réduits.

La plupart de ces réactions ont été décrites par Kahlenberg et Huntzicker (1), mais ces auteurs employaient le métal sous forme d'électrode de nickel poreux déposé cathodiquement puis gorgé d'hydrogène cathodique. Pour Kahlenberg seul l'hydrogène occlus (adsorbé ou absorbé) dans l'alliage « hydrogène nickel » jouerait le rôle de réducteur. Il est très probable que ce rôle de réducteur revient également au métal par suite de sa réaction sur l'eau avec production d'hydrogène naissant. Toutes ces réactions de réduction, partielles si on n'élimine pas $(\text{OH})_2\text{Ni}$ formé, deviennent totales si on ajoute un mélange de NH_3 et de ClNH_4 : dans ce cas il est à remarquer que l'hydrogène formé est oxydé totalement et qu'il n'y a pas de dégagement gazeux ; *il est donc entièrement actif.*

Comportement différent du nickel Sabatier.

Le nickel préparé suivant la méthode de Sabatier ne subit pas d'attaque par l'eau au cours du lavage électroosmotique. Les réactions de réduction des différents oxydants minéraux cités ci-dessus sont à peine décelables, mais les réactions en présence de ClNH_3 et NH_3 sont nettes, cependant l'attaque est toujours beaucoup plus lente que dans le cas du nickel Raney (de 5 à 10 fois plus lente).

. Affinité du nickel Raney pour S, Se et As.

La réaction du nickel Raney sur l'eau n'est pas la seule difficulté qui se pose pour son utilisation en chimie minérale : en effet ce nickel présente en milieu aqueux une grande réactivité vis-à-vis des composés du soufre, du sélénium, de l'arsenic.

a) Le nickel Raney réagit à froid sur les solutions d'*hyposulfite* de Na avec formation de sulfite de Na et de sulfure de nickel, alors que la poudre de cuivre ne réagit de façon analogue que sous pression à une température comprise entre 120 et 170° (2).

Cette réaction montre que la réaction de préparation de l'hypo-sulfite $\text{SO}_3\text{Na}_2 + \text{S} \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ est réversible les traces de S en équilibre sont captées par Ni.

Nous n'avons pas déterminé, jusqu'alors, la formule du sulfure de nickel qui se forme, mais ce sulfure présente la propriété d'être très facilement attaqué par les acides, même dilués, à la différence des sulfures préparés par d'autres méthodes.

Nous pensons que la formation des sulfures de Ni indiquée par Young et Kersten (3) dans l'électrolyse de sulfate de nickel ammoniacal, en présence de l'hyposulfite s'explique à l'aide de la réaction précédente.

b) A 100°, le nickel Raney réagit sur les solutions de sulfite de Na avec formation de sulfure, d'hydroxyde et de soude.

c) Des réactions analogues se produisent avec les solutions de sélénites et séléniates (à chaud), d'arsénites et d'arsénates (à froid).

Autres réactions du nickel Raney.

Nous avons déjà signalé (4) la formation *directe* d'amalgame *solide* pour le nickel Raney et pour le nickel hydrogéné par électrolyse.

Parmi les solvants organiques utilisables en présence de Ni Raney, on doit éliminer le tétrachlorure de carbone : en effet la vapeur de CCl_4 passant à 100° sur du Ni Raney sec, réagit avec incandescence, il se forme du chlorure de Ni anhydre, du carbone et des carbures de Ni.

Le nickel de Sabatier résiste mieux, puisqu'il permet de catalyser à 270° la réaction :



*Réductions catalytiques par l'hydrogène moléculaire
en présence de Ni Raney en Chimie minérale.*

Malgré cette tendance à réagir sur l'eau et sa grande réactivité sur les corps dissous, le nickel Raney peut être utilisé pour effectuer des réductions catalytiques sous pression d'hydrogène. A froid les réactions sont lentes, mais une élévation de température permet de les accélérer.

Nous réduisons totalement les nitrites et les nitrates à 100° et sous pression de 100 kg. d'hydrogène, de mêmes les chlorates et les iodates.

Les solutions de perchlorates sont plus difficiles à réduire, mais la réduction totale est néanmoins possible.

En mettant 5 g. de ClO_4K dissous et 2 g. de catalyseur, on a après 2 heures d'agitation :

				O/O réduit en chlorure
A	80° avec 120 kg de pression initiale.....			0
	110° — 140 — — — 190 pres. max.....			6
	130° — 120 — — — 190 —			30
	130° — 160 — — — 220 —			100

Toutes ces réactions peuvent se produire en utilisant le nickel préparé par la méthode de Sabatier, mais elles sont alors beaucoup plus lentes : dans les conditions de temps, de température et de pression, qui conduisent avec le Ni Raney à une réduction totale de la quantité initiale de perchlorate on n'obtient plus que 20 O/O de perchlorate transformé en chlorure.

Des hydrogénations catalytiques analogues ont été décrites par Gall et Manchot (6) en présence de noir de platine, mais ces auteurs n'obtinrent pas de réduction des perchlorates : il est vrai qu'il s'agit d'expériences faites à froid et à la *pression ordinaire*, et que l'acide perchlorique dilué ne peut être considéré comme un agent d'oxydation que à chaud et sous pression (A. Travers et Silice) (7).

Conclusion.

Une étude électrochimique de potentiel du Ni Raney et du nickel gorgé d'hydrogène cathodique des divers milieux, étude qui sera publiée prochainement, nous a permis de montrer que ces deux variétés de nickel se comportent exactement comme une électrode à hydrogène réversible. Nous avons vu précédemment qu'il y avait identité de propriétés chimiques entre le nickel Raney et le nickel électrolytique hydrogéné vis-à-vis des oxydants, de l'azote, de l'hyposulfite et du mercure.

La très grande activité chimique du nickel Raney est donc liée à la présence d'hydrogène adsorbé ou absorbé, qui le place dans un état diamétralement opposé à l'état passif que Kristianowski (8) dans sa classification des états de fer appelle état « superactif ».

De même la grande activité catalytique dans les réactions d'hydrogénation doit se rattacher à cet état : en effet *le nickel Raney a même potentiel que le platine platiné ou le noir de platine* : ces

métaux constituent des électrodes à hydrogène *reversibles*, et sont en même temps d'excellents catalyseurs des réactions d'hydrogénation.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) KAHLBERG et HUNTZICKER, *Trans. Electro. Chem. Soc.*, 1933, 63, 349.
- (2) MERZ et WRITH, *Chem. Z.*, 1869, 12, 241.
- (3) YOUNG et KERSTEN, *Trans. Electro. Chem. Soc.*, 1937, 71, 225.
- (4) J. AUBRY, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, 4, 1974.
- (5) SABATIER et MAIHLE, *C. R.*, 1904, 138, 409.
- (6) GALL et MANCHOT, *Ber.*, 1925, 58, 482.
- (7) A. TRAVERS et SILICE, *C. R.*, 1932, 195, 709.
- (8) KRISTIANOWSKI, *Z. Elektrochem.*, 1925, 31, 625.

(École supérieure des industries chimiques de Nancy.
Laboratoire de M. le Professeur Travers.)

N° 145. — Note de laboratoire sur le dosage du mercure dans les composés organiques ; par M. R. JACQUEMAIN et M^{lle} G. DEVILLERS.

(9.5.1938.)

Les auteurs ayant à doser des chloromercurates, se sont livrés à une étude critique des méthodes permettant de doser le mercure dans les composés organo-mercuriques. La méthode électrolytique avec cathode en or est la seule recommandable. Les auteurs mettent en évidence qu'on ne peut soumettre directement à l'électrolyse la solution provenant de la destruction des composés organo-mercuriques par le chlore naissant ; la partie non immergée de l'électrode étant rapidement rongée. On doit utiliser une électrode d'or suspendue à une tige de platine.

Dans les conditions expérimentales données, il est inutile d'utiliser un exicateur dont l'atmosphère est saturée de vapeurs mercurielles pour conserver jusqu'à la pesée la cathode recouverte de mercure.

Le dosage du mercure dans les composés organiques peut s'effectuer de diverses manières, mais aucune n'est pleinement satisfaisante et c'est ce qui explique sans doute le grand nombre de méthodes proposées.

Après la destruction de la matière organique et la solubilisation du mercure, ce dernier est dosé par volumétrie, colorimétrie ou gravimétrie.

Par volumétrie, la méthode Rupp et Noell (1) est inapplicable en présence d'halogènes et on détruit généralement les matières organiques par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse. La méthode Denigès, malgré sa simplicité et sa précision habituelle, ne donne pas de bons résultats dans ce cas particulier, par suite de l'extrême concentration en acide chlorhydrique. H. Brindle et C. E. Waterhouse (2) recommandent de précipiter le mercure an

moyen d'une solution alcaline de formaldéhyde ; le mercure recueilli sur filtre puis dissous dans l'acide nitrique, est ensuite titré par le sulfocyanure d'ammonium, mais cette façon d'opérer est longue.

Les méthodes colorimétriques ou diaphanométriques de Merget (3) Golse et Jean (4) sont très sensibles mais trop peu fidèles et précises.

Par gravimétrie, le mercure est le plus souvent séparé et pesé sous forme de sulfure ou de chlorure mercurieux ou encore à l'état libre. La séparation sous forme de sulfure mercurieux est délicate en présence du mélange oxydant résultant de la destruction des matières organiques. En général, on trouve toujours des chiffres trop forts par entraînement de soufre. La méthode de Rose, modifiée par Vanino et Treubert (5), isole et pèse le chlorure mercurieux, mais par suite de la précipitation inévitable de mercure libre, le résultat obtenu est toujours trop faible.

La méthode électrolytique enfin semble devoir être la plus précise, aussi est-elle généralement recommandée pour le dosage des combinaisons organo-mercuriques et pour les dosages toxicologiques.

De nombreuses remarques concernant la mise en œuvre de cette méthode ont été faites. Les auteurs sont d'accord pour signaler que les cathodes en platine sont à rejeter, à moins qu'elles ne soient de grande surface (capsule), autrement les résultats sont trop faibles, le dépôt de mercure étant peu adhérent (6). On recommande soit une cathode en platine doré (7), soit en cuivre argenté ou amalgamé, soit en or sur lequel le dépôt est particulièrement adhérent (8).

L'électrode en or, si souvent préconisée, présente cependant un inconvénient qu'il est surprenant de ne trouver signalé dans aucun mémoire, ou traité, ce qui laisse à penser qu'il est passé inaperçu.

La destruction des composés organo-mercuriques, s'effectue le plus commodément en milieu chlorhydrique avec additions répétées de chlorate de potasse, il en résulte que la solution soumise à l'électrolyse contient une forte proportion de chlorure et d'acide chlorhydrique. Au cours de l'opération, le chlore libéré se dégage à l'anode et l'atmosphère qui surmonte l'électrolyte se trouve ainsi chargée de vapeurs de chlore. Le chlore se dissolvant dans les particules liquides entraînées par l'abondant dégagement gazeux qui a lieu à la cathode, cette dernière se trouve plongée dans un brouillard d'eau de chlore qui l'attaque.

Cette attaque est loin d'être négligeable, surtout si le vase à électrolyse est couvert pour éviter les projections. Dans différents essais, nous avons constaté des pertes de 4 à 5 milligrammes pour une électrolyse de six heures. L'attaque est localisée au-dessus de l'électrolyte, ce que nous avons vérifié en mesurant l'épaisseur de l'électrode après plusieurs opérations.

Pour remédier à cette cause d'erreur, il suffit de fixer une tige de platine à la lame d'or afin de l'immerger complètement. Il est évidemment nécessaire de river (ou de souder sans emploi de soudure à l'or) les deux parties de l'électrode.

Cette simple modification nous a permis d'obtenir d'excellents résultats.

Le mode opératoire que nous avons suivi pour doser des chloromercures, était le suivant : on introduit dans un petit ballon de 50 cm³, 1,5 à 3 cg de chloromercure. On ajoute 8 à 10 cm³ d'acide chlorhydrique pur. On bouche à l'aide d'un petit entonnoir. Le ballon est plongé dans un bain-marie bouillant et on ajoute peu à peu en deux heures 1 g. environ de chlorate de potasse. On étend ensuite d'un volume et demi d'eau, on chauffe encore une demi-heure puis on filtre. Le filtrat recueilli dans un vase profond de 40 millimètres de diamètre est étendu à 120 cm³.

On utilise une anode en platine (10 × 100 × 2/10 mm.) et une cathode constituée par une lame d'or (15 × 90 × 2/10 mm.) fixée à une tige de platine.

Les électrodes étant en circuit, on les immerge dans la solution. On fait passer un courant de 0.1 ampère, le voltage aux bornes des électrodes étant compris entre 1,5 volt et 2 volts. Dans ces conditions le mercure se dépose complètement en dix heures et le dépôt est très adhérent.

On retire les électrodes du bain. On lave rapidement à l'eau distillée sous le courant, puis la cathode libérée est plongée dans un tube à essai plein d'alcool à 95°. On la sèche ensuite entre deux feuilles de papier Joseph. On attend une demi-heure et on pèse.

Selon Borelli (9) il est de la plus grande importance d'éviter les pertes de mercure par volatilisation, aussi l'électrode doit-elle, selon cet auteur, être conservée jusqu'à la pesée dans un exiccateur à potasse dans lequel on introduit une capsule contenant un peu de mercure. Cette précaution semble inutile dans les conditions expérimentales ci-dessus. Des essais nous ont prouvé en effet qu'une cathode de 15 × 90 mm. couverte de 100 mg. de mercure, maintenue à 10° perdait moins d'un milligramme en douze heures. Cette perte atteint deux milligrammes au bout de trois jours et ne dépasse pas trois milligrammes après douze jours.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) RUPP et NOELL, d'après H. Meyer, *Analyse et détermination de la constitution des composés organiques*, A. Michel, éd. 1924. p. 365.
- (2) H. BRINDLE et WATERHOUSE, *Quart. J. Pharm.*, 1935, 9, 519.
- (3) MERGET, MERCURE, Féret, édité. Bordeaux, 1894.
- (4) GOLSE, *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1928, p. 206.
- (4 bis) JEAN, Thèse pharmacie Bordeaux, 1931, p. 55.
- (5) VANINO et TREUBERT, *Ber.*, 1897, 30, 2808.
- (6) PERKIN, *Trans. Faraday Soc.*, 1909, 5, 45.
- (7) VERDINO, *Mikrochemie*, 1928, 6, 5.
- (8) DE MEENS, *Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1922, 31, 302.
- (9) BORELLI, *Gazz. Chim. Italiana*, 1907, 37, 425.

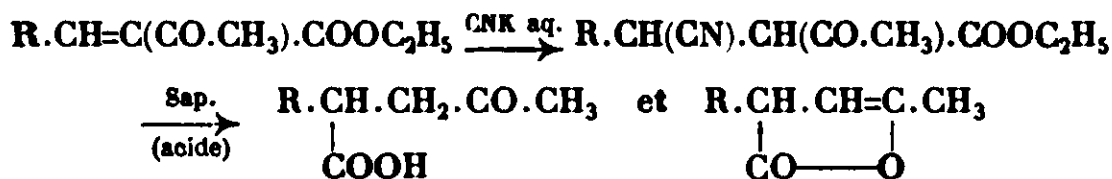
(Laboratoire de Chimie Appliquée.
Faculté des Sciences de Besançon.)

N° 146. — Action de l'acide cyanhydrique sur les esters alkylidenacétylacétiques. — I. Préparations d'acides γ -cétoniques- α -substitués : par HUAN.

(12.5.1938.)

Vis à-vis de l'acide cyanhydrique, les esters alkylidenacétylacétiques contiennent deux fonctions susceptibles de réagir : la double liaison et le groupe carbonyle. Il est cependant possible de limiter la réaction à l'addition de l'acide cyanhydrique sur la double liaison. L'hydrolyse conduit avec de bons rendements aux acides γ -cétoniques.

Les esters alkylidenacétylacétiques possèdent une fonction cétonique et une fonction éthylénique au voisinage de deux groupes électronégatifs. La réaction de l'acide cyanhydrique porte d'abord sur la double liaison, puis, une seconde molécule de réactif se fixe sur le groupe carbonyle. Mais si on utilise une solution *hydroalcoolique* de cyanure de potassium, la fonction éthylénique entre seule en réaction ; on est conduit, après hydratation des composés cyanés intermédiaires, à des acides γ -cétoniques, accompagnés parfois d'une petite quantité de lactones éthyléniques provenant de leur déshydratation :



L'emploi d'une solution *aqueuse* d'acide cyanhydrique en présence de catalyseur, ammoniacque ou cyanure de potassium, ne permet pas de limiter la réaction d'addition à cette première phase, le groupe carbonyle fixe également l'acide cyanhydrique.

La fixation de l'acide cyanhydrique sur la double liaison du benzylidène-acétylacétate d'éthyle avait été déjà étudiée par Rhumann (*Chem. Soc.*, t. 85, p. 1454). En saponifiant par la potasse le dérivé cyané intermédiaire, Rhumann a obtenu un mélange d'acides phénylsuccinique et phényl-2-lévulique. Nous avons réalisé cette hydratation en milieu acide ; elle conduit uniquement aux acides γ -cétoniques plus ou moins déshydratés en lactones éthyléniques. Comme ces lactones éthyléniques sont facilement transformables en acides γ -cétoniques correspondants, la réaction peut servir avantageusement à la préparation des acides γ -cétoniques- α -substitués.

L'équation de réaction que nous avons écrite plus haut suppose que c'est l'acide cyanhydrique, et non pas le cyanure de potassium, qui se fixe sur les esters alkylidenacétylacétiques. En réalité Rhumann en condensant le cyanure de potassium avec la benzylidène-acétylacétone admet l'existence d'un composé d'addition, auquel il attribue la formule : $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH(CN)-C(COCH}_3\text{)=C(OK)-CH}_3$. Il est probable qu'avec les esters alkylidenacétylacétiques, le produit d'addition avec le cyanure de potassium possède la formule :



ce composé étant plus ou moins hydrolysé en présence d'eau. Michael (*Amer. Chem. Soc.*, t. 59, p. 744), a montré tout récemment qu'on peut isoler un composé d'addition analogue, lorsqu'on condense le benzylidène-malonate de méthyle avec le cyanure de potassium en milieu anhydre; ce composé intermédiaire possède un atome de potassium très mobile, susceptible de réagir avec l'iode et avec le bromure de benzyle.

Les corps qui nous ont servi comme matières premières sont l'éthylidène-, le butylidène- et le benzylidène-acétylacétate d'éthyle. Nous les avons préparés par le procédé de Knoevenagel (*Ber.*, t. 29, p. 171 et t. 31, p. 735): Condensation à -5° en présence de pipéridine, d'une molécule d'ester acétylacétique avec une molécule plus 10 0/0 d'aldéhyde acétique, butyrique ou benzofique. Le butylidenacétylacétate d'éthyle qui n'avait pas encore été signalé, bout à $120-121^\circ$ sous 20 mm.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. Condensation avec l'éthylidenacétylacétate d'éthyle.

Dans un ballon d'un demi-litre, on prépare une solution de 17 g. (0,26 mol.) de cyanure de potassium (98-100 0/0) dans 40 cm³ d'eau et on ajoute ensuite 30 cm³ d'alcool à 95 0/0. A cette solution refroidie extérieurement par un mélange réfrigérant, on ajoute peu à peu au moyen d'une ampoule à brome 31,2 g. (0,2 mol.) d'éthylidenacétylacétate d'éthyle dilué avec 40 cm³ d'alcool. La température du mélange ne doit pas dépasser 0° . On laisse ensuite reposer à la même température pendant une nuit. A la solution jaune, on ajoute alors 80 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 100 cm³ d'eau et on distille l'alcool sous pression ordinaire jusqu'au point d'ébullition de l'eau. Au commencement de la distillation, il se produit un dégagement d'acide cyanhydrique et, vers la fin, on voit se dégager du gaz carbonique qui correspond à la saponification du produit intermédiaire. Après la distillation de l'alcool, on chauffe à reflux pendant 6 heures pour compléter la saponification jusqu'à ce que l'huile surnageante disparaisse complètement. La solution chlorhydrique est alors saturée avec du sulfate d'ammonium et extraite à l'éther. On agite vivement la solution étherée avec un peu de nitrate de plomb pour éliminer toute trace d'acide chlorhydrique, puis on sèche avec le sulfate de sodium et on distille. Après deux rectifications, on obtient 17,4 g. d'acide méthyl-2-lévulique bouillant à $188-141^\circ$ sous 11 mm. (Rendement: 67 0/0) et quelques grammes d'une fraction inférieure, formée d'un mélange d'acide méthyl-2-lévulique et de méthyl-2-pentène-3-olide-4,1.

Acide méthyl-2-lévulique: $CH_3-CH(COOH)-CH_2-CO-CH_3$. — Ce corps déjà préparé par Bischoff (*Ann. Chem.*, t. 206, p. 323) et March (*Ann. Ch. Ph.* (7), t. 26, p. 323) par des procédés tout différents, se déshydrate par distillation sous pression ordinaire en

méthyl-2-pentène-3-olide-4,1, comme l'a indiqué Béhal (*Bull.* (3), t. 25, p. 245) ou bien, comme nous l'avons remarqué nous-mêmes, à la distillation dans le vide, en présence d'une trace d'acide minéral. Nous avons préparé sa semicarbazone fondant à 191-192° (Béhal) et son éther-sel éthylique, en éthérifiant l'acide cétonique en présence d'acide sulfurique. Cet ester bout à 87° sous 11 mm. (Bischoff indique 206-208° sous 760 mm.). Il donne une semicarbazone qui, après recristallisation dans l'alcool, fond à 120°. Ce dérivé n'était pas connu.

Analyse. — DUMAS : S 0,1090 ; V 19 cm³ à 23° ; P (corrigée) 738,7 mm. — Trouvé : N 19,55. — Calculé pour C₈H₁₄O₂N₂ : N 19,54.

Méthyl-2-pentène-1-olide-4,1 : $\text{CH}_3\text{-CH-CH=C-CH}_3$. — Le méthyl-

$\begin{array}{cc} | & | \\ \text{CO} & \text{O} \end{array}$

2-pentène-3-olide-4,1, contenu dans les têtes de distillation à côté de l'acide méthyl-2-lévulique, bout à 90-92° sous 14 mm. (Béhal indique 205-206°). C'est un liquide très mobile qui absorbe le brome et décolore le permanganate de potassium. Chauffé pendant quelque temps avec de la potasse à 25 0/0, il se transforme en acide méthyl-2-lévulique avec un rendement de 75 0/0.

II. Condensation avec le butylidénacétylacétate d'éthyle.

Nous avons opéré sur 36,8 g. (0,2 mol.) de butylidenacétylacétate d'éthyle. La première partie de l'opération a été réalisée exactement comme celle de la précédente condensation. Après avoir ajouté 100 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 40 cm³ d'eau et distillé l'alcool, on ajoute 100 cm³ d'acide acétique à 80 0/0 et on chauffe à reflux pendant 10 heures. La solution acide, brune, est alors extraite 4 à 5 fois avec de l'éther. On chasse l'éther, puis l'acide acétique au bain-marie dans le vide. Le résidu huileux, noir, est traité par une solution aqueuse de carbonate de sodium. L'acide cétonique se dissout dans la solution carbonatée et le produit insoluble est séparé par extraction avec de l'éther.

La solution étherée, séchée sur le sulfate de sodium, contient 6,5 g. d'un corps bouillant à 110-120° sous 20 mm. C'est le propyl-2-pentène-3-olide-4,1 formé avec un rendement de 23 0/0. Le résidu indistillable de la distillation est d'environ 4 g.

La solution carbonatée est additionnée d'acide chlorhydrique et extraite à l'éther. A la distillation, on obtient : 15 g. d'un liquide bouillant à 160-165° sous 15 mm., qui est l'acide propyl-2-lévulique (Rendement : 48 0/0) ; et 3,5 g. passant à 165-180° sous 15 mm., mélange d'acide cétonique et d'un corps résineux sans point d'ébullition défini.

Acide propyl-2-lévulique : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(COOH)-CH}_2\text{-CO-CH}_3$. — Il constitue un liquide incolore, mobile et doué de l'odeur caractéristique de l'acide lévulique. Son point d'ébullition est 162-163° sous 15 mm. Il est soluble dans la plupart des solvants organiques, peu soluble dans l'eau et entraînable par la vapeur d'eau. Par la

distillation lente sous la pression atmosphérique, il se déshydrate en propyl-2-pentène-3-olide-4,1.

Analyse. — Combustion : S 0,2001 ; CO_2 0,4475 ; H_2O 0,1611. — Trouvé : C 60,99 ; H 8,94. — Calculé pour $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$: C 60,72 ; H 8,94.

La semicarbazone est préparée en solution hydro-alcoolique par contact avec la semicarbazide, libérée de son chlorhydrate au moyen de carbonate de potassium. Après une cristallisation dans l'alcool, elle fond à 165°.

Analyse. — DUMAS : S 0,1114 ; V 17,5 cm^3 à 10° ; P 767,7 à 7°,5. — Trouvé : N 18,93. — Calculé pour $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2$: N 19,05.

L'ester éthylique, obtenu par éthérification de l'acide cétonique en présence d'acide sulfurique concentré, bout à 125-126° sous 21 mm.

Analyse. — Combustion : S 0,2122 ; CO_2 0,5022 ; H_2O 0,1908. — Trouvé : C 64,53 ; H 9,99. — Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$: C 64,40 ; H 9,76.

La semicarbazone de cet ester fond à 137°.

Analyse. — DUMAS : S 0,1404 ; V 19,5 cm^3 à 7° ; P 761,8 à 12°. — Trouvé : N 16,88. — Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_2$: N 17,28.

Propyl-2-pentène-3-olide-4,1 : $\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH-CH=C-CH}^3$. —
 $\begin{array}{c} \text{CO} \text{ — } \text{O} \end{array}$

Cette lactone éthylénique constitue un liquide incolore, mobile, d'odeur lactonique, bouillant à 114-115° sous 19 mm. Elle est soluble dans les solvants organiques ordinaires, très peu soluble dans l'eau et entraînable par la vapeur d'eau. Sous l'action de la potasse à 25 0/0 à l'ébullition, elle se transforme en acide propyl-2-lévulique.

Analyse. — Combustion : S 0,1944 ; CO_2 0,4903 ; H_2O 0,1563. — Trouvé : C 68,65 ; H 8,99. — Calculé pour $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$: C 68,51 ; H 8,65.

III. Condensation avec le benzylidénacétylacétate d'éthyle.

8,5 g. (0,13 mol.) de cyanure de potassium sont dissous dans 20 cm^3 d'eau et on ajoute ensuite 80 cm^3 d'alcool. Après avoir refroidi énergiquement cette solution (une partie du cyanure de potassium a précipité), on introduit, par fractions et en agitant vigoureusement, 21,8 g. (0,1 mol.) de benzylidénacétylacétate d'éthyle bien pulvérisé, puis on laisse en contact pendant une demi heure à 0° en agitant de temps à autre. Enfin on termine en agitant le ballon à la température ordinaire pendant 5 heures au moyen d'une machine à secousses. La dissolution du benzylidénacétylacétate est alors complète. A ce moment, on ajoute 100 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré et 50 cm^3 d'eau et on distille l'alcool jusqu'à 100°. Puis on introduit 100 cm^3 d'acide acétique à 80 0/0 et on chauffe à reflux pendant 8 heures. La saponification faite, on chasse complètement l'acide acétique par distillation dans le vide au bain-

marie, et on reprend le résidu plusieurs fois avec de l'eau chaude dans laquelle l'acide phényl-2-lévulique cristallise au refroidissement. On a ainsi 16 g. de cet acide (Rendement : 88 0/0).

Acide phényl-2-lévulique : $C_6H_5-CH(COOH)-CH_2-CO-CH_3$. — L'acide préparé par nous fond à 127° comme l'avait indiqué Rummann (*loc. cit.*). Nous l'avons purifié par cristallisation dans l'eau puis dans l'acétate d'éthyle.

Sa semicarbazone n'était pas connue. Nous l'avons préparée suivant le procédé habituel ; elle est presque insoluble dans tous les solvants. Après une cristallisation dans une grande quantité d'alcool bouillant, elle fond à 215° par chauffage progressif et instantanément vers 245° avec décomposition.

Analyse. — DUMAS : S 0,1256 ; V 19 cm³ à 26° ; P 753,8 à 26°,5. — Trouvé : N 16,48. — Calculé pour $C_{11}H_{11}O_4N_2$: N 16,88.

Le phényl-2-lévulinate d'éthyle est préparé aisément en chauffant à reflux pendant quelques heures un mélange d'acide cétonique, d'alcool éthylique et d'acide sulfurique concentré. Il bout à 167° sous 17 mm. et se prend en masse rapidement. Nous l'avons fait recristalliser en refroidissant à - 10° sa solution dans un mélange d'alcool et d'éther de pétrole. Il fond à 41-42°.

Analyse. — Combustion : S 0,2537 ; CO₂ 0,6585 ; H₂O 0,1705. — Trouvé C 70,58 ; H 7,51. — Calculé pour $C_{16}H_{16}O_4$: C 70,90 ; H 7,34.

La semicarbazone, préparée par le procédé habituel, et purifiée par cristallisation dans l'alcool, fond vers 205° par chauffage prolongé et instantanément à 212° avec décomposition.

Analyse. — DUMAS : S 0,1435 ; V 18,6 cm³ à 19° ; P 759,6 à 16°. — Trouvé : N 14,93. — Calculé pour $C_{11}H_{11}O_4N_2$: N 15,01.

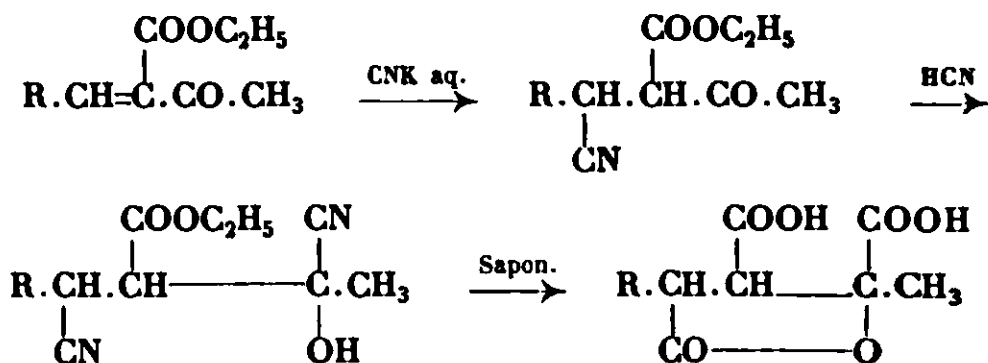
N° 147. — Action de l'acide cyanhydrique sur les esters alkylidèneacétylacétiques. II. Préparations de diacides butyrolactoniques ; par HUAN.

(12.5.1938.)

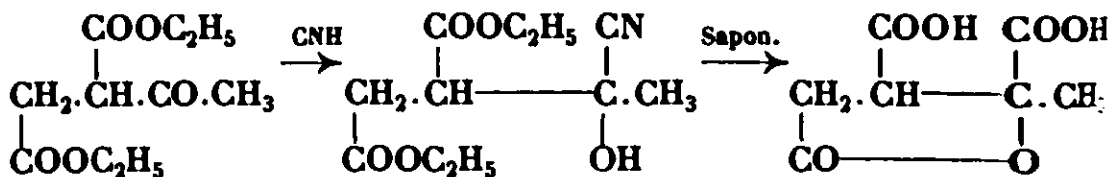
Dans des conditions convenables, l'acide cyanhydrique s'additionne successivement sur la double liaison et sur le groupe carbonyle des esters alkylidèneacétylacétiques, l'hydratation de ces composés dicyanés conduit à des acides lactone-dicarboniques.

Dans la note précédente, nous avons montré qu'en solution hydro-alcoolique de cyanure de potassium, les esters alkylidèneacétylacétiques ne fixent qu'une molécule d'acide cyanhydrique sur la double liaison ; mais si on utilise une solution aqueuse d'acide cyanhydrique en présence de cyanure de potassium le groupe carbonyle peut aussi entrer en réaction ; donc les esters

alkylidénacétylacétiques peuvent réagir avec deux molécules d'acide cyanhydrique comme l'a indiqué Maire (*Bull.* (4), t. 3, p. 284) avec l'éthylvinyl-cétone et Lapworth (*Chem. Soc.*, t. 85, p. 1214) avec l'oxyde de mésityle. Pratiquement nous avons réalisé la réaction en deux étapes. Lorsque le cyanure de potassium, employé en très large excès, a réagi sur la double liaison, nous ajoutons de l'acide acétique; l'acide cyanhydrique libéré se fixe alors sur le groupe carbonyle avec formation d'oxydinitrile qui donne, après l'hydratation, un diacide butyrolactonique :



Parmi les méthodes qui permettent d'obtenir des diacides butyrolactoniques, nous nous bornerons à signaler celle de Rach (*Ann. chem.*, t. 234, p. 38) qui a préparé le dicarboxy-3.4-pentanolide-4.1 par action de l'acide cyanhydrique sur l'ester acétylsuccinique :



L'auteur introduit lentement une quantité équimoléculaire d'acide chlorhydrique dans le mélange contenant le cyanure de potassium (5 mol.) délayé dans un peu d'eau et l'acétylsuccinate d'éthyle (1 mol.) en solution étherée. La réaction de Rach est comparable à la seconde partie de notre condensation, mais le mode opératoire est tout différent.

Dans tous les cas que nous avons étudiés, le rendement en diacide butyrolactonique est d'environ 55 0/0. Si on cherche à augmenter ce rendement, soit en prolongeant la durée de contact avec l'acide cyanhydrique, soit par une élévation de la température de la réaction, on n'obtient qu'une résinification plus ou moins intense qui affaiblit le rendement. Il en est de même si on utilise une solution aqueuse concentrée d'acide cyanhydrique en présence d'ammoniaque comme catalyseur.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1. Condensation avec l'éthylidénacétylacétate d'éthyle.

La fixation de l'acide cyanhydrique sur la double liaison est réalisée, suivant la technique décrite dans le mémoire précédent.

On laisse en contact une nuit à 0° 15,6 g. (0,1 mol.) d'éthylidencétylacétate d'éthyle dans 20 cm³ d'alcool avec une solution contenant 19,5 g. (0,3 mol.) de cyanure de potassium, 40 cm³ d'eau et 30 cm³ d'alcool. Ensuite, le mélange étant refroidi à 10°, on introduit lentement et en agitant vivement 15 g. (0,25 mol.) d'acide acétique glacial dilué avec 20 cm³ d'alcool, en maintenant la température au-dessous de 0°. On laisse reposer à 0° pendant 5 heures, puis on ajoute 80 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et on distille l'alcool jusqu'à 105°. On chauffe alors à reflux pendant 6 heures; la couche huileuse, brune qui apparaît au début se dissout peu à peu. On laisse refroidir, on sature la solution acide avec du sulfate d'ammonium et on l'épuise 4 à 5 fois à l'éther; on sèche sur sulfate de sodium et on distille l'éther, puis l'acide acétique sous pression réduite. Le résidu résineux est repris avec du benzène bouillant; l'acide γ-cétanique et la plus grande partie de la résine passent en solution. Le méthyl-2-dicarboxy-3.4-pentanolide-4.1 resté insoluble, est essoré à chaud. On obtient ainsi 11 g. de diacide lactonique, soit un rendement de 55 0/0. La solution benzénique laisse, après élimination du solvant, 5 g. de résidu noir, très résineux qui fournit 3 g. de semi-carbazone de l'acide méthyl-2-lévulique formé avec un rendement de 14 0/0.

Méthyl-2-dicarboxy-3.4-pentanolide-4.1 :

$\text{CH}_3\text{-CH-CH(COOH)-C(COOH)-CH}_3$. — Ce diacide lactonique est



assez soluble dans l'eau et très soluble dans les solvants organiques ordinaires sauf dans l'éther de pétrole, le benzène et le toluène. Pour éliminer la petite quantité de résine qu'il contient, nous avons procédé de la façon suivante : le diacide est dissout dans l'éther et on ajoute peu à peu de l'éther de pétrole jusqu'à la séparation d'une couche huileuse brune qui se dépose au fond du ballon. On décante soigneusement la solution étherée et on distille le solvant. Si le résidu d'évaporation est encore coloré, on le soumet encore au même traitement. Finalement le diacide lactonique est dissous dans un mélange d'acétone et de toluène; on évapore l'acétone au bain-marie jusqu'au moment où la cristallisation commence; on laisse alors refroidir. Le méthyl-2-dicarboxy-3.4-pentanolide-4.1 cristallise en belles aiguilles fondant à 188°. Il se comporte à la phtaléine comme un diacide. Pour ouvrir le noyau lactonique, on chauffe au bain-marie pendant quelques heures avec un excès de soude (N/10) qu'on titre ensuite avec de l'acide chlorhydrique.

Titrage. — Subst., 0,2949 g.; HONa (N/10), 28,35 cm³. — Calculé comme diacide : P. M. 208 HONa (N/10) nécessaire pour l'ouverture du noyau lactonique : 14,23 cm³. P. M. trouvé : 205,9. — Calculé pour C₆H₁₀O₆ : P. M. 202,1.

Analyse. — Trouvé : C 47,74 ; H 5,10. — Calculé pour C₆H₁₀O₆ : C 47,50 ; H 5,00.

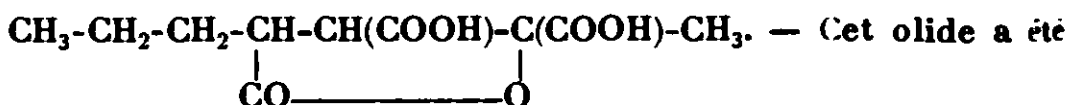
Ester éthylique. — On le prépare en chauffant à reflux pendant 6 heures un mélange de 12 g. de méthyl-2-dicarboxy-3.4-pentanolide-4.1, 50 cm³ d'alcool et 3 g. d'acide sulfurique concentré. L'alcool est ensuite distillé dans le vide. On ajoute un peu d'eau, on neutralise l'acide sulfurique au moyen de carbonate de sodium et on extrait l'éther-sel avec de l'éther. A la distillation, on obtient 13,5 g. d'ester éthylique du méthyl-2-dicarboxy-3.4-pentanolide-4.1 bouillant à 183-184° sous 22 mm.

Analyses. — Trouvé : C 55,88; H 7,06. — Calculé pour C₁₁H₁₆O₆ : C 55,71; H 7,04.

II. Condensation avec le butyridenacétylacétate déthylique.

Le mode opératoire est le même que celui de l'essai précédent. On part de 26 g. (0,4 mol.) de cyanure de potassium (une opération avec 0,3 mol. de cyanure de potassium conduit aux mêmes résultats) dans 60 cm³ d'eau et 30 cm³ d'alcool et 18,4 g. (0,1 mol.) de butyridenacétylacétate d'éthyle dissous dans 40 cm³ d'alcool. Pour la deuxième phase de la condensation, prolongée 12 heures à 0°, on utilise 21 g. (0,35 mol.) d'acide acétique glacial dans 50 cm³ d'alcool. On ajoute alors 100 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et on distille l'alcool jusqu'à 100°. Enfin la saponification est complète en chauffant le résidu pendant 12 heures à reflux avec 100 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 100 cm³ d'acide acétique à 80 0/0. L'acide acétique est alors complètement chassé dans le vide au bain-marie bouillant. Le résidu est repris 2 ou 3 fois avec de l'eau qui dissout le diacide lactonique et une petite quantité d'acide γ-cétonique, tandis que le produit résineux insoluble est séparé par filtration. Dans cette résine se trouve un peu d'acide γ-cétonique qu'on sépare par extraction à l'éther. La solution aqueuse est concentrée à un volume d'environ 200 cm³ d'où on extrait le diacide lactonique avec de l'éther. Le résidu d'évaporation de l'éther est repris avec du benzène bouillant comme dans l'essai précédent et on essore le propyl-2-dicarboxy-3.4-pentanolide-4.1 : on obtient 12 g. de ce corps, soit un rendement de 52 0/0. On a également isolé 1,2 g. d'acide phényl-2-lévulique (rendement : 8 0/0), le reste est formé de résidus indistillables.

Propyl-2-dicarboxy-3.4-pentanolide-4.1 :



purifié par la méthode adoptée pour son homologue inférieur. A l'état pur, il fond à 190°.

Titrage phthaléine. — Subst., 0,2204 g. ; HONa (N/10), 18,89 cm³. — Calculé comme diacide : P. M. 233,26. HONa (N/0) nécessaire pour l'ouverture du noyau lactonique : 9,33 cm³. P. M. trouvé : 236,2. — Calculé pour C₁₀H₁₄O₆ : P. M. 230,14.

Analyse. — Trouvé : C 52,32; H 6,27. — Calculé pour C₁₁H₁₆O₆ : C 52,10; H 6,14.

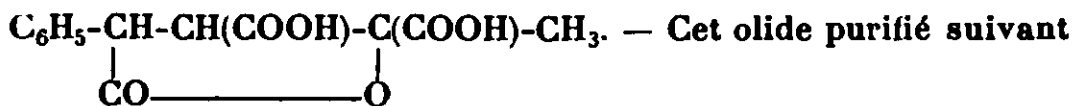
Ester éthylique. — Cet ester est préparé par la même méthode que nous avons décrite pour le terme précédent. Il bout à 195-196° sous 21 mm.

Analyse. — Trouvé : 58,92; H 7,97. — Calculé pour $C_{11}H_{22}O_4$: C 58,70; H 7,76.

iii. Condensation avec le benzylidenacétylacétate d'éthyle.

Dans une solution hydro-alcoolique, contenant 11 g. (0,17 mol.) de cyanure de potassium, 25 cm³ d'eau et 60 cm³ d'alcool et refroidie fortement, on ajoute par fractions 11 g. (0,05 mol.) de benzylidenacétylacétylacétate d'éthyle en poudre très fine. Après une demi-heure de repos à 0°, on agite mécaniquement à la température ordinaire jusqu'à la dissolution complète du benzylidenacétylacétate. La solution est de nouveau refroidie au moyen d'un mélange réfrigérant et on introduit goutte à goutte 9 g. (0,15 mol.) d'acide acétique glacial dilué avec 20 cm³ d'alcool. Après 6 heures de contact à 0°, on ajoute 75 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 50 cm³ d'eau. A ce moment, il y a précipitation d'un corps cristallin en aiguilles fines, qu'on ne sépare pas pour la saponification ultérieure; c'est un produit intermédiaire (F. 93°) de formule brute $C_{15}H_{15}O_4N$, mais dont la constitution n'est pas encore éclaircie. L'alcool est distillé, puis on ajoute 50 cm³ d'acide acétique à 80 0/0. Après avoir chauffé 5 heures à reflux puis évaporé les liquides au bain-marie dans le vide, le résidu noir, très résineux est repris avec 300 cm³ d'eau à l'ébullition. On filtre, on concentre la solution aqueuse à moitié de son volume et on l'extrait avec de l'éther. Le résidu d'évaporation de l'éther est repris avec du benzène bouillant, on essore 7,5 g. de phényl-2-dicarboxy-3.4-pentanolide-4.1 formé avec un rendement de 57 0/0. Dans la solution benzénique, on trouve un peu d'acide phényl-2-lévulique identifié par sa semicarbazone.

Phényl-2-dicarboxy-3.4-pentanolide-4.1 :



la technique que nous avons décrite pour ses homologues, fond vers 207° par chauffage prolongé et instantanément à 217° par projection sur le bloc Maquenne.

Titrage phtaléine. — Subst., 0,2504 g.; HONa(N/10), 18,52 cm³. — Calculé comme diacide : P. M. 270,34. HONa(N/10) nécessaire pour l'ouverture du noyau lactonique : 9,33 cm³. P. M. trouvé : 268,25. — Calculé pour $C_{13}H_{12}O_5$: P. M. 264,12.

Analyse. — H_2O 0,1126. — Trouvé : C 59,04; H 4,77. — Calculé pour $C_{13}H_{12}O_5$: C 59,05; H 4,59.

Ester éthylique. — Il a été préparé comme ses homologues aliphatiques. C'est un corps solide qui, après cristallisation dans l'alcool, fond à 69°.

Analyse. — H_2O 0,1433. — Trouvé : C 63,96; H 6,40. — Calculé pour $C_{17}H_{22}O_6$: 63,67; H 6,35.

**N° 148. — Sur le méthyl-2 nitro-5 benzonitrile; par
Constantin CANDEA et Eugen MACOVSKI.**

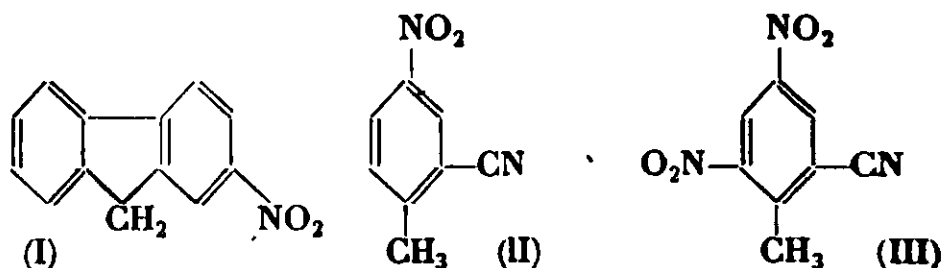
(19.5.1938.)

Le méthyl-2 nitro-5 benzonitrile peut être facilement obtenu par l'introduction du o-tolunitrile dans l'acide nitrique fumant à la température ordinaire. Il donne la réaction de Janovsky.

Traitant par un mélange nitrant à 100° C, ce nitrile est transformé en acide méthyl-2 dinitro-3.5 benzoïque.

Réduit à l'aide du zinc en milieu alcoolique, le méthyl-2 nitro-5 benzonitrile donne un mélange formé par : méthyl-2 amino-5 benzonitrile et dicyano-3.3' diméthyl-4.4' hydrazobenzène, deux substances qui peuvent être facilement séparées à l'aide de la benzine bouillante.

On sait que les solutions acétoniques des di- et polynitro- dérivés aromatiques agitées avec une solution aqueuse de potasse à 10 0/0 donnent des colorations plus ou moins intenses, tandis que les dérivés aromatiques mononitrés ne donnent pas cette réaction colorée (réaction de Janovsky) (1). Or, nous avons constaté, que les solutions acétoniques de nitro-2 fluorène (I), qui n'est qu'un mononitrodérivé, agitées avec des alcalis aqueux se colorent en rouge cerise très intense. D'autre part le nitro-2 fluorène (I) contient un groupement méthylénique actif. Cette substance peut être facilement condensée avec les aldéhydes aromatiques soit sous l'action de l'éthylate de sodium (2), soit sous l'action de la pipéridine (3).



Les faits mentionnés semblent montrer qu'il existe peut-être une certaine liaison entre la réactivité des groupements méthyliques ou méthyléniques des mononitrodérivés aromatiques et la propriété de ces dérivés de donner la réaction de Janovsky. C'est

(1) Voir : J. HOUBEN, *Die Methoden der organischen Chemie*, 4, 191. Leipzig, 1924.

(2) J. LOEVENICH et A. LOESER, *J. prakt chem.* (2), 1927, 116, 325.

(3) C. CANDEA et E. MACOVSKI, *Bull.*, 1935, 2, 1703 et 1936, 3, 1761.

pourquoi nous avons essayé de vérifier cette hypothèse sur quelques mononitrodérivés aromatiques adéquats et comme premier exemple nous avons choisi le méthyl-2 nitro-5 benzonitrile (II).

Le méthyl-2 nitro-5 benzonitrile (II) a été préparé pour la première fois par W. Landsberger (4) en ajoutant de l'acide nitrique absolu et bien refroidi à l'*o*-tolunitrile. Les conditions de la synthèse ont été ensuite modifiées. P. Pfeiffer (5) ajoute l'acide nitrique concentré à l'*o*-tolunitrile dissous dans l'acide sulfurique refroidi, tandis que P. Ruggli et R. Mayer (6) au lieu de l'acide nitrique concentré emploient un mélange nitrant en travaillant toujours à basse température. Les conditions de synthèse et surtout la nécessité de refroidir le mélange en réaction, préconisée par les auteurs précités, produisent l'impression qu'à la température ordinaire et surtout à une température plus élevée la réaction serait moins nette et on pourrait attendre la formation, au moins comme produit secondaire, d'un dinitrodérivé à structure (III), substance encore inconnue.

Les essais que nous avons faits ont montré que le méthyl-2 nitro-5 benzonitrile (II) est relativement résistant à l'action de l'acide nitrique soit pur, soit mélangé avec l'acide sulfurique, et que la transformation de l'*o*-tolunitrile en ce nitro dérivé peut être effectuée commodément à la température ordinaire.

En effet, l'*o*-tolunitrile introduit goutte à goutte dans l'acide nitrique fumant ($d = 1,525$) à 20°C , et même à $60-65^{\circ}\text{C}$, donne avec un rendement presque quantitatif le nitrodérivé (II), substance blanche, cristalline, F. 107° . Par suite dans ce cas on n'a pas besoin des mélanges réfrigérants pour obtenir un bon rendement, ce qui simplifie dans une certaine mesure les conditions de la synthèse. Le même nitrodérivé (II) se forme si on effectue la réaction en ajoutant l'*o*-tolunitrile à la température de $15-20^{\circ}\text{C}$ dans un mélange d'acide sulfurique ($d = 1,84$) et d'acide nitrique ($d = 1,40$).

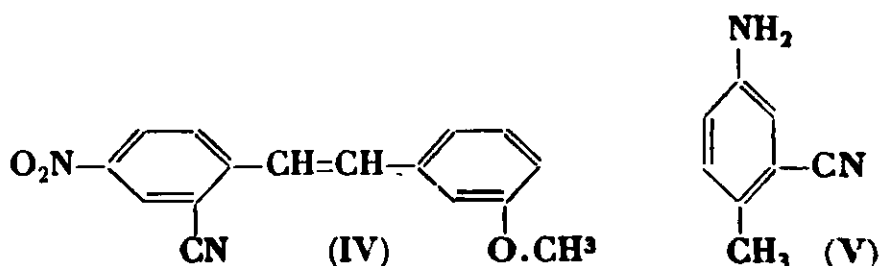
Les solutions acétoniques du méthyl-2 nitro-5 benzonitrile (II) agitées avec la potasse aqueuse à 10 0/0 se colorent en rouge violacé de plus en plus intense. On voit donc que la réaction de Janovsky est positive. Ceci vérifie notre hypothèse parce que la forte réactivité du groupement « méthyle » de cette substance est connue depuis longtemps. C'est P. Pfeiffer et ses collaborateurs (7) qui ont effectué la synthèse d'une série des stilbènes substitués en condensant le méthyl-2 nitro-5 benzonitrile avec les aldéhydes aromatiques en présence de pipéridine. Nous nous sommes aperçus de la facilité avec laquelle le méthyl-2 nitro-5 benzonitrile (II) réagit avec les aldéhydes aromatiques, en chauffant ce nitrodérivé avec la *m*-méthoxybenzaldéhyde et la pipéridine à $150-160^{\circ}$. Le cyan-2 nitro-4 méthoxy-3' stilbène (IV) ainsi obtenu est une substance jaune, cristalline, F. 145° .

(4) W. LANDSEERORF, *Ber.*, 1898, 31, 2880.

(5) P. PFIEFFER, *Ber.*, 1918, 51, 554.

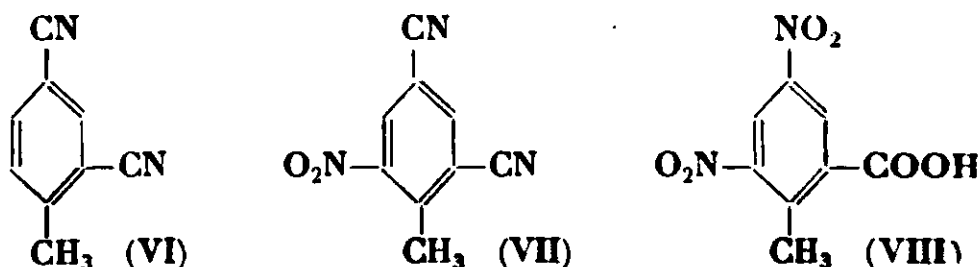
(6) P. RUGOLI et R. MEYER, *Helv. Chim. Acta*, 1922, 5, 28.

(7) P. PFIEFFER, *Ber.*, 1915, 48, 1796, 1808; 1916, 49, 2433; 1918, 51, 561; *J. prakt. chem.*, 1925, 109, 191.



Une fois que le comportement du méthyl-2 nitro-5 benzonitrile (II) dissous dans l'acétone sous l'action des alcalis aqueux a été établi, nous avons voulu déterminer celui d'un dérivé analogue mais plus riche en groupements « nitro », c'est-à-dire d'une substance du type (III), puis celui d'un dérivé ayant la même structure que le méthyl-2 nitro-5 benzonitrile mais sans fonction « nitro », par exemple : le comportement du dérivé aminé (V).

Malgré plusieurs essais que nous avons effectués, nous ne sommes pas arrivés à obtenir le méthyl-2 dinitro-3.5 benzonitrile (III) par nitration directe du méthyl-2 nitro-5 benzonitrile (II). On voit donc, que ce produit (II) est assez résistant à l'action de l'acide nitrique et présente à ce point de vue une certaine analogie avec le dicyano-2.4 toluène (VI), à partir duquel W. Borsche (8) n'a pas réussi à obtenir le nitrodérivé (VII) correspondant.



Soumis à un traitement plus énergique le méthyl-2 nitro-5 benzonitrile (II) subit une transformation, mais on n'obtient pas le dinitrodérivé désiré. Ainsi par exemple, si on dissout ce nitrile dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique et chauffe la solution au bain-marie, il se produit après quelque temps une réaction violente, accompagnée d'un dégagement intense de vapeurs nitreuses. Il se forme presque quantitativement une substance blanche cristalline, F. 206° C, facilement soluble dans les alcalis aqueux et précipitable par les acides minéraux dilués; traitée avec une solution concentrée de carbonate de sodium, il se produit une effervescence. Ces propriétés, ainsi que les données analytiques concordent avec la formule brute : $C_8H_6O_6N_2$, ont permis d'identifier cette substance avec l'acide méthyl-2 dinitro-3.5 benzoïque (VIII) obtenu par Jacobsen et Wierss (9) et puis par van Scherpenzeel (10) en soumettant l'acide o-méthylbenzoïque et ces mononitro dérivés à l'action de l'acide nitrique dans les conditions différentes (F. 206° J. et W.; 205-206° v. Sch.).

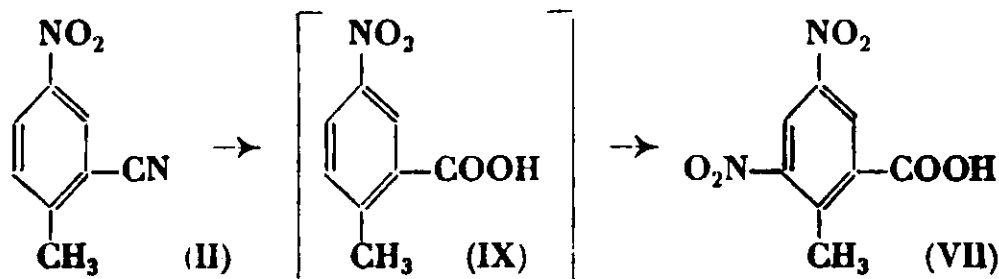
(8) W. BORSCHÉ, *Lieb. Ann.*, 1912, 386, 351.

(9) JACOBSEN et WIERSS, *Ber.*, 1888, 16, 1959

(10) VAN SCHERPENZEEL, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1901, 20, 175.

Pour confirmer l'identité de ces deux substances, nous avons traité notre produit (F. 206°) par le sulfate de méthyle en milieu alcalin (solution aqueuse de CO_3Na_2) : il en résulte une substance blanche, cristalline, insoluble dans l'eau et les alcalis aqueux F. 74-75° C. Ce point de fusion est identique avec celui de l'éther méthylique de l'acide méthyl-2 dinitro-3.5 benzoïque, obtenu par Racine (11) (introduction de l'acide chlorhydrique dans l'acide méthyl-2 dinitro-3.5 benzoïque dissous dans l'alcool méthylique) F. 73-74° C et par v. Scherpenzeel (10) (action de l'acide nitrique sur les éthers méthyliques de l'acide o-méthylbenzoïque et de ces mononitrodérivés ; F. 73-73°,5 C).

La formation de l'acide méthyl-2 dinitro-3.5 benzoïque à partir du méthyl-2 nitro-5 benzonitrile dans les conditions décrites se produit très probablement d'après le mécanisme suivant : dans la molécule du nitrile (II) c'est le groupement cyanique qui constitue le premier point d'attaque pour le mélange chaud des acides minéraux ; il en résulte comme produit intermédiaire l'acide méthyl-2 nitro-5 benzoïque (IX), mais celui-ci ne peut être pas isolé, parce que au moment de sa formation il est attaqué par le mélange nitrant et transformé en dinitrodérivé (VII). La résistance du méthyl-2 nitro-5 benzonitrile à l'action de l'acide nitrique, que nous avons signalée, la saponification bien connue des groupements « cyaniques », produit à chaud par les acides minéraux concentrés et spécialement par l'acide sulfurique (12), présent dans notre mélange nitrant, et la transformation facile de l'acide méthyl-2 nitro-5 benzoïque en l'acide méthyl-2 dinitro-3.5 benzoïque sous l'action de l'acide nitrique même à la température ordinaire, constatée par Jacobsen et Wierss (9) et puis par van Scherpenzeel (10), voilà les faits qui parlent en faveur de ce mécanisme.



La réaction de Janovsky faite avec l'acide méthyl-2 dinitro-3.5 benzoïque (VIII) (F. 206°) et avec son ester méthylique (F. 74°) est, bien entendu, positive : la première substance donne une coloration rouge intense, la deuxième, un bleu violet très vif.

En ce qui concerne la réduction du méthyl-2 nitro-5 benzonitrile, on n'a effectué jusqu'à présent cette réaction qu'à l'aide du Sn et ClH en milieu alcoolique ; le méthyl-2 amino-5 benzonitrile (V) ainsi obtenu fond à 88° C (13).

(11) RACINE, *Lieb. Ann.*, 1887, 239, 77.

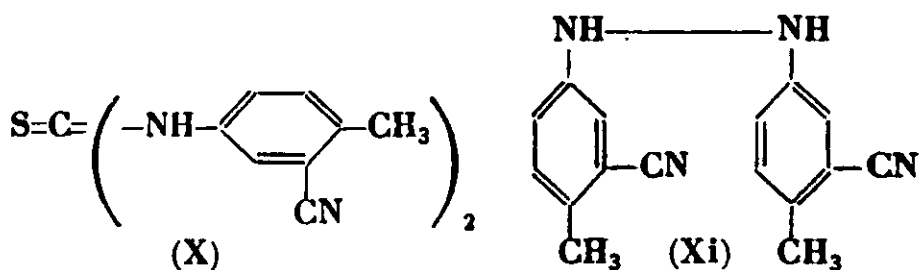
(12) Voir : J. Houben, *Die Methoden der organischen Chemie*, Leipzig 1924, 4, 19, 20.

(13) W. LANDSEERGER, *Ber.*, 1898, 31, 2881. — J. TEPPERA, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1923, 42, 44.

Pour obtenir le dérivé aminé (V) nous avons utilisé une autre méthode de réduction : nous avons soumis le méthyl-2 nitro-5 benzonitrile (II) dissous dans l'alcool éthylique à l'action du zinc pulvérisé en présence d'une petite quantité de chlorure du calcium, dans les conditions préconisées par O. Diels (14) pour la réduction du nitro-2 fluorène. Cette méthode nous a rendu de bons services dans le cas du vanillal-9 nitro-2 fluorène (15). Mais tandis qu'à partir du nitro-2 fluorène et du vanillal-9 nitro-2 fluorène on n'obtient pratiquement que le dérivé aminé désiré, le produit de la réaction dans le cas du méthyl-2 nitro-5 benzonitrile est formé par un mélange des deux substances : l'une à F. 92°, l'autre à F. vers 188°. La séparation est facile parce que le produit F. 92° est beaucoup plus soluble dans le benzène bouillant que l'autre.

Pour la substance F. 92°, en grandes aiguilles blanches, brillantes, solubles dans l'acide chlorhydrique dilué, les données analytiques correspondant à la formule : $C_8H_8N_2$. C'est donc le méthyl-2 amino-5 benzonitrile (V). La formation d'un dérivé benzoylé sous l'action du chlorure de benzoyle, substance blanche F. 175° et la formation de la *m.m'*-dicyano-*p.p'*-diméthylthiocarbanilide (X), F. 182°, qui s'obtient en chauffant le dérivé aminé (V) avec CS_2 et HOK, confirment cette conclusion.

Les solutions acétoniques du méthyl-2 amino-5 benzonitrile (V) agitées avec les alcalis aqueux ne donnent aucune coloration. On voit donc, que la fonction « cyanique » en « ortho », qui augmente considérablement la réactivité du « méthyle » dans la substance (II), ne suffit pas pour conditionner la réaction de Janovsky.



Les analyses de la substance F. 188° conduisent à la formule brute : $C_{16}H_{14}N_4$. Nous croyons que c'est un hydrazodérivé ayant la structure (XI).

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Méthyl-2 nitro-5 benzonitrile $C_8H_6O_2N_2$ (II).

On ajoute goutte à goutte 25 g. (25,6 cm³) o-tolunitrile (Th. Schuchardt) à 125 cm³ d'acide nitrique fumant ($d = 1,525$) fortement agité. La réaction est exothermique. Pour éviter un échauffement trop fort on place le verre où a lieu la réaction dans l'eau courante.

(14) O. DIELS, *Ber.*, 1907, 34, 1759.

(15) *Bull.* 1936, 3, 1767.

Vers la fin de l'opération la température du mélange s'élève jusqu'à 40-50° C. Après quelque temps (20-30 minutes) on verse le mélange acide dans 2000 cm³ d'eau, on filtre la substance blanche formée, on lave avec de l'eau et puis avec de l'eau distillée jusqu'à l'élimination complète de l'acide nitrique et on sèche le produit obtenu à la température ordinaire.

Recristallisé dans l'alcool éthylique 95 0/0, le méthyl-2 nitro-5 benzonitrile fond à 106-108° C. Grandes aiguilles blanches. Rendement presque quantitatif.

Analyse Trouvé N 17,26 Calculé pour C₉H₈O₂N₂ N 17,20

Cyan-2 nitro-4 méthoxy-3'-stilbène C₁₆H₁₂O₃N₂ (IV).

Pour obtenir cette substance il suffit de mélanger dans un tube à essai 1,62 g. méthyl-2 nitro-5 benzonitrile, 1,36 g. *m*-méthoxybenzaldéhyde et 6 gouttes de pipéridine et de porter ce mélange à 160° pendant 20 minutes (bain de glycérine) en agitant de temps en temps. Il se produit une ébullition et un dégagement de vapeurs d'eau. Puis on verse la masse liquide encore bien chaude dans une petite capsule. Après refroidissement le produit de la réaction devient cristallin. Après recristallisation dans une petite quantité d'acide acétique glacial, puis dans l'alcool éthylique, on a des cristaux jaunes, F. 145° C.

C₁₆H₁₂O₃N₂ Calculé N 10,01 Trouvé N 10,00

Acide méthyl-2 dinitro-3.5 benzoïque C₈H₆O₆N₂ (VIII).

On dissout à la température ordinaire 1 g. méthyl-2 nitro-5 benzonitrile (II) dans un mélange formé par 1,5 cm³ d'acide sulfurique conc. ($d=1.84$) et 1,0 cm³ acide nitrique ($d=1.52$). La solution incolore ainsi obtenue est chauffée dans un ballon ouvert au bain-marie. Il se produit une violente réaction, accompagnée d'un dégagement intense de vapeurs nitreuses et le contenu du ballon se solidifie. La réaction finie on chauffe encore cinq minutes, on refroidi le contenu du ballon et puis on ajoute d'un seul coup 100 cm³ d'eau froide. On agite, on filtre et on lave la substance formée avec de l'eau distillée froide, pour éliminer les acides inorganiques. Recristallisée dans 15 cm³ d'alcool éthylique aqueux 50 0/0, la substance est blanche, cristalline. Séchée à 120° C, elle fond à 206°.

C₈H₆O₆N₂ Calculé N 12,30 Trouvé N 12,40

L'ester méthylique de l'acide méthyl-2 dinitro-3.5 benzoïque.
C₉H₈O₆N₂.

3,4 g. acide méthyl-2 dinitro-3.5 benzoïque (VIII) sont mélangés avec 100 cm³ d'une solution aqueuse de carbonate de sodium 5 0/0. Pour accélérer l'élimination du gaz carbonique, on chauffe le mélange avec précaution à 70-75° C. La solution obtenue doit être

limpide et incolore. Si on chauffe trop vite ou à une température plus élevée, la solution devient rougeâtre. La solution obtenue est filtrée et refroidie à la température ordinaire. Alors on ajoute, en agitant, 1,5 cm³ de sulfate de méthyle. Après quelque temps on filtre la substance blanche, cristalline qui se dépose. Recristallisée dans l'alcool méthylique aqueux, elle fond à 74-75° C.

$C_8H_8O_2N_2$ Calculé N 11,67 Trouvé N 11,80

Méthyl-2 amino-5 benzonitrile $C_8H_8N_2$ (V).

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on dissout 3 g. méthyl-2 nitro-5 benzonitrile (II) dans 60 cm³ d'alcool éthylique chaud et on ajoute 0.6 g. Cl_2Ca dissous dans 2,0 cm³ d'eau et puis 40 g. zinc pulvérisé. Le mélange est porté à l'ébullition au bain-marie. On peut observer qu'au commencement de la réaction la solution alcoolique se colore en jaune verdâtre, puis devient de nouveau incolore. On continue alors à faire bouillir le mélange quelques temps (la durée totale de la réaction est de 30 minutes) et on filtre rapidement la solution alcoolique bouillante à la trompe. Le zinc restant est épuisé deux fois par de petites quantités (15 cm³ d'alcool éthylique bouillant. Les solutions alcooliques réunies sont soumises à la distillation pour éliminer la majeure partie de l'alcool. La solution très concentrée qui reste est versée immédiatement dans une capsule Petry, préalablement chauffé à 100° au bain-marie. Dans ces conditions l'alcool éthylique restant s'évapore rapidement et on obtient un produit jaunâtre, liquide, qui se solidifie par refroidissement de la capsule et par frottement à l'aide d'une baguette. On porte le produit ainsi obtenu dans un ballon où il est épuisé une fois par 300 cm³ et puis encore deux fois par 100 cm³ de benzine légère bouillante. La première extraction benzinique fournit après la filtration et le refroidissement une substance blanche, cristalline (0,75 g.), la deuxième donne la même substance en quantité réduite et moins pure (0,15 g.) ; dans la troisième, il ne se dépose presque rien.

La substance blanche ainsi obtenue est le *méthyl-2 amino-5 benzonitrile* (V), F. 92° C.

Analyse Trouvé C 72,26 H 6,06 Calculé pour $C_8H_8N_2$ C 72,67 H 6,11

Après les extractions benzéniques il reste dans le ballon une substance blanche, pulvérulente (1,4 g.). Séchée, pour éliminer la benzine, elle est dissoute dans une petite quantité d'alcool éthylique bouillant, on ajoute à cette solution de l'eau distillée chaude jusqu'à formation d'un faible trouble persistant, puis on ajoute une petite quantité d'alcool, on fait bouillir quelques instants et on refroidit la solution en frottant à l'aide d'une baguette. Il se dépose une substance blanche, cristalline. F. vers 188° C. C'est probablement l'hydrazodérivé (XI), c'est-à-dire le *m.m'-dicyano-p,p'-diméthyl-hydrazobenzène* : $C_{28}H_{14}N_4$.

Analyse Tr. C 73,27 H 5,50 N 21,41 Calc. pour $C_{28}H_{14}N_4$ C 73,25 H 5,36 N 21,38

Dérivé benzoylé du méthyl-2 amino-5 benzonitrile. C₁₅H₁₂ON₂.

0,2 g. méthyl-2 amino-5 benzonitrile, 4 cm³ pyridine et 0,16 cm³ chlorure de benzoyle sont mélangés dans un petit tube à essai. Après quelque temps (4-6 heures) on verse le mélange dans un excès d'acide sulfurique aqueux 100/0, on filtre la substance solide qui se dépose, on lave avec de l'eau et on la sèche dans un dessiccateur. Par recristallisation dans l'alcool éthylique aqueux on obtient une substance blanche, à F. 174°.

C₁₅H₁₂ON₂ Calculé N 11,87 Trouvé N 11,99 12,13

Dicyano-3.3' diméthyl-4.4' thiocarbanilide. C₁₇H₁₄N₄S (X).

On porte à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant le mélange suivant : 0,4 g. méthyl-2 amino-5 benzonitrile, 2 cm³ sulfure de carbone, 2 cm³ alcool éthylique 95 0/0 et 0,1 g. HOK pulvérisée. Après deux heures de chauffage au bain-marie la réaction est terminée. On distille l'alcool et le sulfure de carbone et on lave la substance restante à l'acide chlorhydrique dilué (1 0/0) puis à l'eau distillée. Le produit restant sur le filtre est recristallisé dans l'alcool éthylique aqueux. On obtient une substance blanche crème, F. vers 182° C.

C ₁₇ H ₁₄ N ₄ S	Calculé	C 66,62	Trouvé	C 66,04
		H 4,61		H 4,78
		N 18,30		N 18,30

**N° 149. — Sur les alcaloïdes de *Magnolia fuscata* ;
par N. PROSKOURNINA et A. ORÉKHOFF.**

(20.5.1938.)

On a isolé des feuilles de *Magnolia fuscata* deux alcaloïdes nouveaux, la *magnoline* C₁₉H₂₁O₃N et la *magnolamine* C₂₀H₂₃O₄N, ayant tous les deux un caractère phénolique.

On ne connaît actuellement que fort peu de choses sur les alcaloïdes des plantes de la famille des Magnoliacées. On trouve, il est vrai, dans la bibliographie quelques indications purement qualitatives sur la présence d'alcaloïdes dans *Lyriodendron tulipifera* et dans *Magnolia Blumei* (1) mais aucun de ces corps n'a été isolé à l'état de pureté.

Nous avons eu l'occasion d'examiner les feuilles de *Magnolia fuscata*, provenant de la côte caucasienne de la mer Noire (ville de Soukhoumy) et nous y avons constaté la présence de quantités considérables (1,5 — 2 0/0) d'alcaloïdes. Ces derniers se présentaient

(1) WRENNER, « Die Pflanzenstoffe » 2^e édition, p. 335 et 336.

tont d'abord sous forme d'une poudre amorphe et l'obtention de corps cristallisés et purs s'est heurtée au début à des difficultés considérables.

Après de nombreuses tentatives, nous avons réussi, grâce à l'emploi de dissolvants appropriés, d'isoler, à l'état de pureté, deux alcaloïdes cristallisés, dont les propriétés ne concordent avec celles d'aucun corps connu et que nous considérons, par conséquent, comme étant des corps nouveaux.

Le premier de ces alcaloïdes, pour lequel nous proposons le nom de *magnoline*, se présente sous forme de petits cristaux incolores, très difficilement solubles dans les dissolvants organiques usuels. Il fond à 178-179° et possède un faible pouvoir rotatoire gauche, $[\alpha]_D = -9,6^\circ$. En raison de son caractère phénolique, la magnoline se dissout facilement dans les alcalis caustiques.

Les micro-combustions ont donné des résultats s'accordant bien avec la formule $C_{18}H_{21}O_3N$. Le micro-dosage du groupe méthoxye prouve la présence d'un seul de ces groupements. Le dosage du groupe OH (d'après la méthode de micro-Zéréwitinoff) montre que la molécule ne renferme qu'un seul oxhydryle. Les fonctions du troisième atome d'oxygène sont encore à déterminer. L'azote est tertiaire et porte un groupe CH_3 . La formule de la magnoline peut, par conséquent, être développée de la manière suivante :



Le deuxième alcaloïde cristallisé, auquel nous donnons le nom de *magnolamine*, cristallise dans le benzène en très petites aiguilles incolores, F. 117-119° $[\alpha]_D = +111,6^\circ$. Cette base est beaucoup plus soluble dans les dissolvants organiques usuels que la magnoline.

Les micro-combustions, ainsi que les dosages des groupes CH_3O et OH concordent avec la formule $C_{20}H_{23}NO_4$ et montrent la présence d'un méthoxye et d'un oxhydryle. L'azote est tertiaire et porteur d'un groupe CH_3 . La formule de la magnolamine peut être développée de la manière suivante :



Toutefois, étant donné la difficulté de brûler les deux nouveaux alcaloïdes, nous ne considérons ces formules que comme provisoires. Il est possible que l'étude de leurs produits de dégradation nous obligera à y apporter des modifications. Nous continuons l'étude de ces corps intéressants.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Extraction des alcaloïdes.

3 kilogs de feuilles sèches et finement broyées, sont humectées par l'ammoniaque à 8 0/0 et épuisées au dichlorure d'éthylée. L'extrait obtenu est agité avec de l'acide sulfurique à 10 0/0. La

solution acide est décantée et alcalinisée par l'ammoniaque à 100/0. Le mélange d'alcaloïdes précipite sous forme d'une poudre jaunâtre, qu'on essore et qu'on lave à l'eau. Rendement 43 g. soit 1,4 0/0.

Séparation des alcaloïdes. Isolement de la magnoline.

Le mélange d'alcaloïdes bruts (43 g.) est chauffé à reflux avec 200 cm³ de benzène, qui en dissout une partie. On décante la solution chaude et on traite le résidu de nouveau par 200 cm³ de benzène chaud.

Après avoir répété ce traitement 7 fois, il ne passe plus rien en solution. Le résidu insoluble se présente sous forme d'une masse amorphe, brune (Rendement — 5 g.). Traitée par 10 cm³ d'alcool, elle se transforme en une poudre jaune claire. F. 172-175°.

Recristallisée deux fois dans l'alcool chaud, dans lequel elle est très peu soluble, la magnoline forme une poudre microcristalline incolore. F. 178-179°. Très peu soluble dans l'alcool, l'acétone et le chloroforme, presque insoluble dans le benzène, l'éther et l'eau. La lessive de soude à 5 0/0 dissout la magnoline facilement.

En raison de la faible solubilité, le pouvoir rotatoire n'a pu être déterminé qu'à solution dans la pyridine.

0,0781 g. de subst. dans 15 cm³ de pyridine $l = 2$ dm. $\alpha_D = -0,10^\circ$ $[\alpha]_D = -9,60^\circ$. — Calculé pour C₁₆H₂₁O₂N : C 72,24, H 7,02, N 4,68. CH₂O, 10,86. CH, (N) 5,02. OH 5,68. — Trouvé : C 71,89 et 72,12 ; H 7,24 et 7,15 ; N 4,55 et 4,49 ; CH₂O 10,85 et 10,43 ; CH, (N) 5,14 ; OH 6,81 et 6,54.

Les sels de la magnoline avec les hydracides (ClH, BrH et IH) sont peu solubles dans l'eau ; ils se déposent sous forme de masses résineuses. Desséchés dans le vide, ils forment des masses vitreuses, facilement solubles dans l'alcool et l'acétone.

Le picrate de la magnoline se dépose sous forme d'une poudre jaune en additionnant une solution de magnoline dans l'acide acétique dilué, d'une solution aqueuse d'acide picrique. Peu soluble dans l'eau, plus facilement dans l'alcool chaud. Après deux cristallisations dans l'alcool, on l'obtient sous forme d'une poudre microcristalline, qui commence à se ramollir vers 140° et qui fond à 160-162° en se décomposant.

Le picrolonate de la magnoline se forme en mélangeant une solution acétique de l'alcaloïde avec une solution alcoolique d'acide picrolonique. Après deux cristallisations dans l'alcool chaud, il se présente sous forme d'une poudre microcristalline jaune, se ramollissant vers 160° et fondant vers 190° avec décomposition.

Traitement de la fraction soluble dans le benzène.

Isolement de la magnolamine.

Les solutions benzéniques chaudes, obtenues par épuisement du mélange des alcaloïdes bruts, laissent déposer par refroidissement une poudre cristalline jaune (Rendement — 26 g.). Ce produit, qui est formé de magnolamine brute, est purifié par cinq cristallisations

successives dans le benzène chaud. On obtient ainsi la magnolamine sous forme de très petites aiguilles incolores, fusibles, après dessiccation dans le vide, à 117-119° (en se ramollissant vers 110°). Assez soluble dans l'alcool, le benzène et le chloroforme, ainsi que dans la soude caustique à 5 0/0.

0,1226 g. subst. dans 10 cm³ d'alcool $l=1$ dm. $\alpha_D = +1,30^\circ$ $[\alpha]_D = +111,6^\circ$. — Calculé pour $C_{20}H_{23}O_4N$: C 70,38. H 6,75; N 4,10; OCH₃ 9,09; OH 4,98. — Trouvé: C 70,88 et 70,52; H 6,93 et 6,94; N 4,29 et 4,36; OCH₃ 10,39 et 10,42; OH 6,58 et 6,54

Les sels de la magnolamine avec les hydracides sont assez peu solubles dans l'eau et se déposent sous forme de masses visqueuses. Desséchés dans le vide, ces sels se transforment en masses vitreuses.

Le picrate de la magnolamine s'obtient en additionnant une solution acétique de la base d'une solution aqueuse d'acide picrique et forme une poudre jaune, peu soluble dans l'eau. Recristallisé deux fois dans l'alcool chaud, il forme une poudre microcristalline, fusible à 142-145° (décomp.).

Le picrolonate de magnolamine se forme en additionnant une solution acétique de la base d'une solution alcoolique d'acide picrolonique. Recristallisé deux fois dans l'alcool chaud, ce sel forme une poudre jaune, fusible à 163-164° (décomp.),

(Institut de recherches chimiques et pharmaceutiques.
Section des alcaloïdes, Moscou.)

**N° 150. — Sur l'hydrolyse d'homologues supérieure
de l'acide acétylsalicylique;
par A. LESPAGNOL et M^{lle} BAR.**

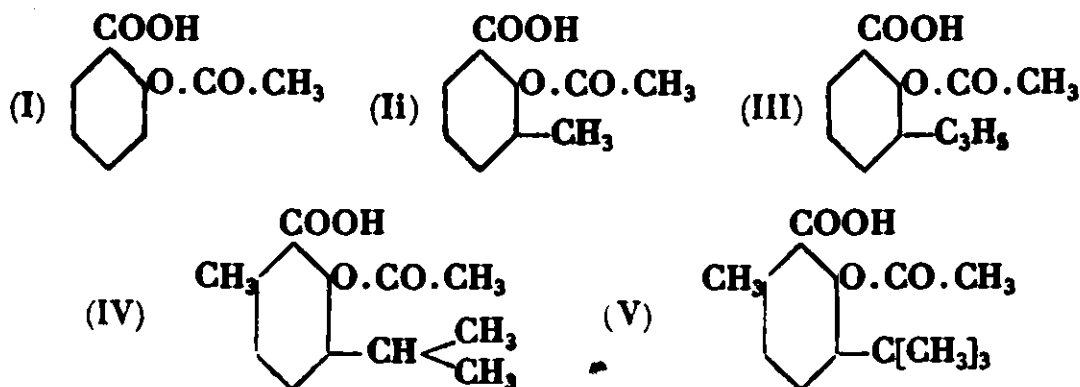
(30.5.1938.)

La vitesse d'hydrolyse des esters acétiques d'acides salicyliques possédant un substituant en ortho du groupe acétoxy et en méta du carboxyle décroît en fonction directe de l'importance et de la ramification du substituant.

Les déterminations relatées par la présente note ont pour objet la comparaison des vitesses d'hydrolyse dans certaines conditions de dérivés de substitution alcoylés de l'acide acétylsalicylique. Bien que l'intérêt profond de cette question soit plutôt d'ordre pharmaceutique et pharmacodynamique nous en exposerons ici l'aspect plus spécialement chimique nous réservant de revenir ailleurs sur les considérations pharmacodynamiques qui en résultent.

Nos expériences ont porté sur les acides suivants :

Acétylsalicylique (I), acétyl-orthocrésotique (II), acétoxy-2-allyl-3-benzofique (III), acétylorthothymotique (IV), acétoxy-2-butyl (tert) 3-méthyl-6-benzofique (V) répondant respectivement aux formules ci-dessous :

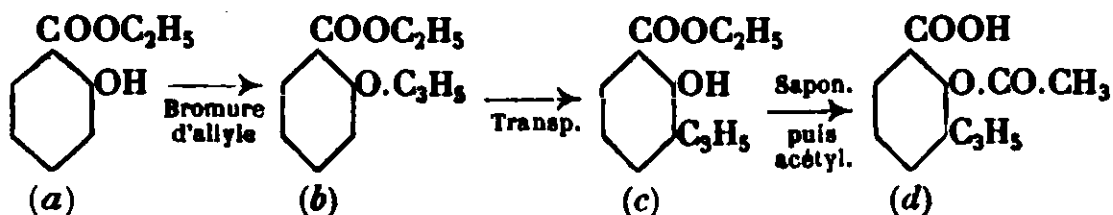


Les produits (I) et (II) existent dans le commerce pharmaceutique (Aspirine et Crésopirine); les acides phénols correspondant aux composés (III) et (IV) ont déjà été décrits et il nous a suffi d'en reprendre la préparation et de la prolonger jusqu'à l'obtention de l'ester acétique. En ce qui concerne le composé (V) seul le phénol correspondant a été préparé: nous l'avons transformé par le procédé de Kolbe en acide phénol qui fut ensuite acétylé.

Nous rappellerons très schématiquement ces préparations.

Préparation de l'acide acétoxy-2-allyl-3-benzolique (i).

Les stades de cette préparation sont les suivants :



On soumet à l'ébullition au bain-marie pendant 8 heures au réfrigérant ascendant un mélange de salicylate d'éthyle, de bromure d'allyle, de carbonate de potassium sec et d'acétone. Au fur et à mesure que la réaction progresse, il se forme une bouillie épaisse de bromure de potassium. On reprend par l'eau et extrait à plusieurs reprises à l'éther. Les liqueurs étherées sont lavées à la soude diluée puis à l'eau et enfin séchées sur du sulfate de sodium sec. Après évaporation de l'éther on peut séparer l'allyloxy-benzoate d'éthyle par distillation dans le vide (153° sous 13 mm.). Cette purification n'est pas indispensable et on peut soumettre directement le produit à l'action de la chaleur pour le transposer en allylsalicylate d'éthyle (c). Cette transposition nécessite un chauffage de 1 heure au bain d'huile à 230°. On distille ensuite le produit à la pression atmosphérique et on recueille entre 270 et 278°. L'ester ainsi obtenu est saponifié à l'ébullition par son poids de solution méthylique de potasse. On laisse refroidir et on acidule par l'acide sulfurique dilué. L'acide allylsalicylique précipite en

(1) CLAISEN, *Ber.*, 45, III, p. 3164.

une huile qui se prend en masse et que l'on recristallise dans l'alcool méthylique dilué (P. F. 96°).

L'acétylation de cet acide phénol est réalisée par ébullition en présence d'un excès d'anhydride acétique et d'acétate de sodium. Après extraction étherée purification par passage en liqueur alcaline retour en milieu acide et nouvelle extraction on obtient après évaporation du solvant et recristallisation dans un mélange de toluène et d'éther de pétrole un produit fondant à 94°.

Acidité sur.....	207 mg.	HONa N/10	trouvé 9,4 cm ³ ; calculé 9,4 cm ³
Indice de saponification sur...	207 mg.	HONa N/10	— 9,1 —; — 9,4 —

Préparation de l'acide acétyl o-thymotique.

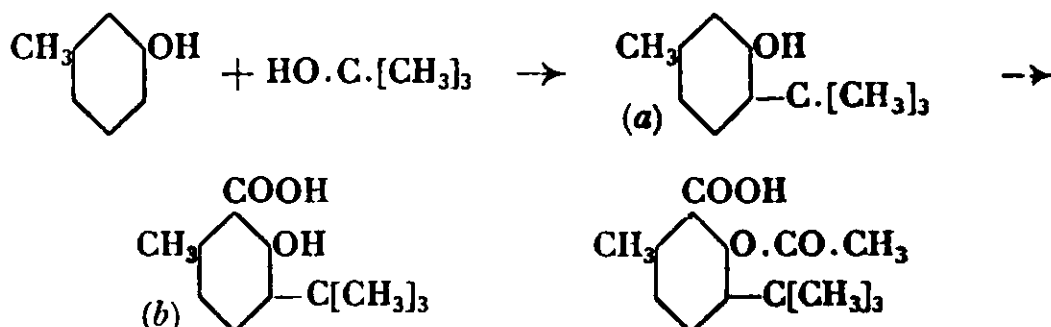
L'acide thymotique est préparé en traitant par un courant de gaz carbonique 10 g. de thymol dissous dans 150 cm³ de xylène et auxquels on ajoute peu à peu du sodium dans la proportion de 2 at. grammes pour une molécule de thymol (2). Quand tout le sodium a réagi, on reprend par l'eau et extrait à l'éther après acidification. On enlève ensuite le thymol qui n'a pas réagi en mettant à profit le fait que contrairement à l'acide attendu, il ne passe pas dans les solutions aqueuses de carbonate de sodium. Le produit brut est recristallisé dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole (P. F. 127°).

L'ester acétique est préparé comme nous l'avons indiqué plus haut à propos de l'allylaspirine. Il se présente sous un aspect huileux que malgré de nombreuses tentatives nous n'avons pu amener à cristallisation. Ce produit nous a semblé cependant suffisamment pur pour les déterminations que nous avons en vue.

Acidité sur.....	415 mg.	HONa N	trouvé 1,7 cm ³ ; calculé 1,75 cm ³
Indice de saponification sur...	415 mg.	HONa N	— 1,8 —; — 1,75 —

Préparation de l'acide acétoxy 2-butyl (tert) 3-méthyl-6-benzoïque.

La préparation de ce composé a été réalisée par le processus figuré ci-dessous :



(2) SPALLINO. *Gaz. Chim. Ital.*, (1909), 39, II, 826.

Le produit (a) est facilement obtenu d'après les indications détaillées par M. Tchitchibabine en traitant le métacrésol par l'alcool butylique tertiaire en présence d'acide phosphorique. Le butylcrésol séparé par distillation dans le vide est purifié par l'intermédiaire de son hydrate qui cristallise très facilement (3).

Pour préparer l'acide (b) nous avons dissous 15 g. du phénol précédent dans 250 cm³ de xylol et traité ce mélange bouillant et dans lequel on introduisait de temps en temps un fragment de sodium, par un courant prolongé de gaz carbonique. Quand tout le sodium (4,60 g.) a réagi on verse le mélange dans une grande quantité d'eau et après acidification de la liqueur aqueuse séparée on extrait à l'éther. De ces liqueurs éthérées l'acide (b) est séparé du phénol initial par une solution aqueuse de carbonate de sodium d'où on l'extrait finalement par l'éther après acidification. Cet acide méthylbutyl (tert) salicylique cristallisé dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole fond à 170°.

Acidité sur 0,045 g... HONa N/10 trouvé 2,15 cm³; calculé 2,16 cm³

Le rendement de cette opération est d'ailleurs médiocre. Nous avons tenté sans succès appréciable de l'améliorer en préparant tout d'abord le dérivé sodé du phénol (par l'éthylate de sodium et dessiccation) et en le traitant par le gaz carbonique en milieu toluénique ou xylénique à l'ébullition.

On prépare l'ester acétique de cet acide phénol en le soumettant 2 heures à l'ébullition avec un excès d'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium sec. On dilue ensuite dans l'eau, on extrait à l'éther et après évaporation de ce dernier, on recristallise le résidu dans de la ligroïne additionnée d'un peu d'éther absolu. Le produit obtenu fond à 108°.

Acidité sur 0,1305 g... HONa N/10 trouvé 5,25 cm³; calculé 5,25 cm³

Etude de la vitesse d'hydrolyse.

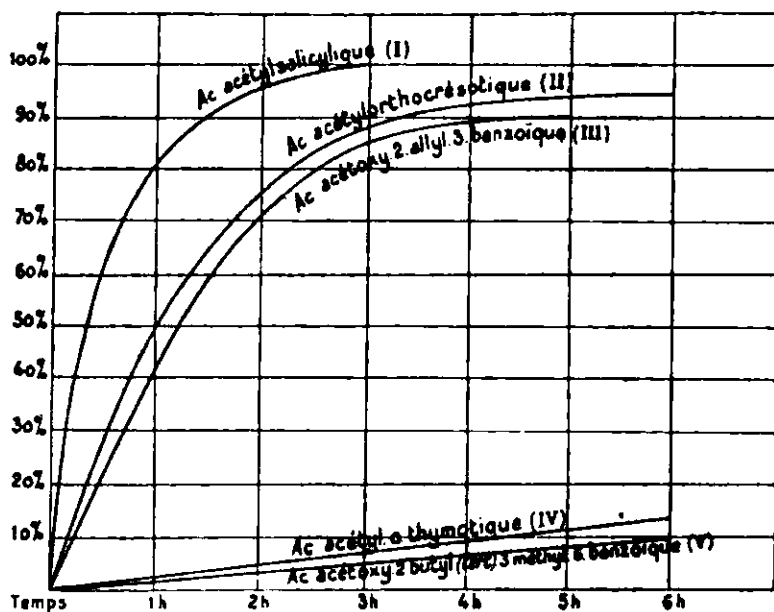
Les esters acétiques d'acides phénols que nous venons de décrire ont été soumis à l'action de l'eau bouillante dans des conditions de concentration compatibles avec leur solubilité et qui permettent de les comparer facilement les uns aux autres.

Voici les résultats de ces expériences :

Conclusion. — Ces expériences montrent que dans les homologues supérieurs de l'acide acétylsalicylique un groupe substituant placé en ortho du groupe acétoxy et eu méta du carboxyle diminue la facilité d'hydrolyse en créant un « empêchement stérique ». Conformément à ce que l'on constate généralement dans

Durée de l'ébullit.	Acidité Initiale HONa N/10 (*)	1 heure		2 heures		3 heures		4 heures		8 heures	
		Acidité mesur.	Hydro- lyse 0/0	Acidité mesur.	Hydro- lyse 0/0	Acidité mesur.	Hydro- lyse 0/0	Acidité mesur.	Hydro- lyse 0/0	Acidité mesur.	Hydro- lyse 0/0
I Acide acétoxy-2- benzoïque	10 cm ³	18,35	83,5	19,58	95,8	20	100 totale				
II Acide acétoxy-2- méthyl-3-benzoïque	d°	14,9	49	17,50	75	18,8	88	19,2	92	19,4	94
III Acide acétoxy-2- allyl-3-benzoïque	d°	14,3	43	17,2	72	18,5	85	18,9	89		
IV Acide acétyl-ortho- thymotique	d°	10,24	2,4	10,52	5,2	10,7	7	11,05	10,5	11,25	12,5
V Acide acétoxy-2- sobutyl-3-méthyl-6- benzoïque (**)	d°			10,35	3,5					11,05	10,5

Les courbes ci-après schématisent ces déterminations.



(*) Toutes ces déterminations ont été réalisées en pesant dans une fiole conique un poids quelconque de produit et en y ajoutant la quantité d'eau nécessaire pour obtenir une liqueur normale centième.

On porte à l'ébullition au réfrigérant ascendant et on titre au bout du temps indiqué.

Pour simplifier le tableau on a ramené tous les chiffres obtenus à une acidité initiale de 10 cm³ de HONa N/10.

(**) Dans les dosages relatifs à cet acide il faut tenir compte d'une erreur, assez légère il est vrai, provenant du fait qu'il est entraînable par la vapeur d'eau. C'est pour cette raison qu'après avoir déterminé l'ordre de grandeur de sa vitesse d'hydrolyse nous avons jugé superflu de fixer l'allure de la courbe par des dosages plus nombreux.

des cas semblables cette action inhibitrice croît avec l'importance et la ramification du groupe substituant (**).

**N° 151. — Dosage de l'eau dans les farines;
par A. DANGOUMAU et R. CASTAGNOU.**

(1.6.1938.)

Pour déterminer la teneur en eau des farines, différentes techniques ont été proposées. Certaines cherchant surtout à obtenir des résultats rapides, sont le fruit d'une originale recherche. C'est ainsi que Mac Neil (1) 1912, a proposé de mesurer la pression de l'acétylène formé : par l'action de l'eau présente dans la farine en étade, sur le carbure de calcium. Blish et Hites (2) 1930, qui ont particulièrement étudié ce procédé déclarent que l'humidité peut ainsi être dosée avec un degré d'exactitude suffisant dans la plupart des cas, en une expérience qui ne dure pas plus de 5 minutes. Malheureusement il résulte de leur travail que toute l'eau présente n'entre pas en réaction. La valeur des essais dépendra donc d'un étalonnage préalable et il ne semble pas que cette précision indirecte ait tenté beaucoup d'opérateurs.

Les méthodes électriques, qui économisent le temps, suppriment balances, dessiccateurs, étuves, épargnent l'espace dans le laboratoire, ont été appliquées avec quelques succès au dosage de l'eau dans les grains, mais il n'en est pas de même pour la farine.

Coleman (3) 1931, divise ces méthodes en deux groupes. D'abord celles qui utilisent les propriétés diélectriques (c'est-à-dire, dans ce cas, l'aptitude à conserver une charge électrostatique). Ensuite celles fondées sur le principe de la conductivité. D'après cet auteur les premières méthodes ne sont pas au point, et ses préférences vont aux secondes. Cependant ici encore les basses températures faussent les résultats et l'on peut se demander quelle sera l'exactitude du procédé en présence de grains traités, par les sels minéraux, pour assurer leur conservation.

L'évaluation de l'eau par distillation en présence de liquides organiques a été proposée depuis longtemps. Le xylène, le benzène, le pétrole, l'essence de térébenthine, le tétrachloréthane, etc., ont été utilisés. En Amérique, la distillation dans l'huile minérale d'après Brown Duvel (4) a d'abord été une méthode officielle, elle est maintenant, comme le constate Coleman (5) presque abandon-

(**) A vrai dire l'interprétation que nous donnons n'est pas absolument univoque puisque les produits IV et V possèdent un groupe CH_3 , qui ne se trouve pas dans les autres. Mais il est peu probable que ce fait ait quelque importance car ce groupement ne peut par sa position même accentuer l'empêchement stérique au niveau du groupe acétoxy. Quant aux différences qui pourraient provenir de la « force » des acides en réaction elles sont peu vraisemblables puisque les acides salicylique et o-crésotique ont sensiblement la même constante d'ionisation.

née. En France, Courbe (6), à la suite de Leymarie (7) emploie le toluène surtout pour l'examen du pain. Ces procédés d'estimation rapide ne paraissent pas atteindre à la sécurité de l'étuvage et surtout ne permettent pas commodément les dosages en série, ils sont dès lors peu pratiques pour le dosage de nombreux échantillons.

Le procédé le plus généralement employé pour assurer le dosage de l'eau dans les farines repose sur l'action de la chaleur à différentes températures. Le désir d'obtenir des résultats rapides a conduit à augmenter cette température, mais l'on est bientôt limité par la décomposition évidente de la matière. Quoi qu'il en soit certaines méthodes industrielles de détermination sont fondées sur l'emploi de hautes températures allant même aux environs de 200°. L'on institue ainsi une sorte de course entre le départ de l'eau, son évaluation, et l'altération du produit. Un étalonnage par rapport à des méthodes moins brutales, doit assurer la validité des résultats. Il est évident que ces procédés ne peuvent être qu'approximatifs et s'ils se justifient dans l'industrie par leur rapidité, ils ne conviennent ni pour la recherche, ni pour les mesures précises, sur lesquelles reposent les transactions commerciales ou les expertises légales.

D'ailleurs si l'on étudie le comportement des farines soumises à des températures dépassant même faiblement 100° en présence de l'air, ce qui est le cas le plus général dans nos laboratoires; on constate que le chauffage modifie leur qualité et leur aspect extérieur. D'une farine chauffée à 102° pendant 4 à 5 heures l'on ne peut plus extraire le gluten. Une durée de chauffe de 24 heures à la même température livre un produit roussâtre dont la combustion est manifestement commencée et où les graisses sont insolubilisées par rapport à leurs solvants habituels, éther éthylique, éther de pétrole, benzine, etc. (comme nous le monterons dans un travail ultérieur). Ainsi que le remarque Nelson et Hulett (8) « une substance qui se décompose rapidement à 200-300° se décompose aussi à des températures plus basses mais souvent si lentement que l'on ne constate pas de résultats appréciables pendant la durée de l'expérience ». Ces auteurs ont ainsi étudié la décomposition de la farine en fonction de températures croissantes dans le vide et ont précisé qu'à 184° C pendant 4 heures, 0,4 g. de gaz sont seulement libérés pour 1 g. de farine. Jusqu'à cette température la décomposition est progressive et d'intensité très faible. Pour André (9) il ne semble pas que le départ de l'eau aux températures voisines de 100° et en présence de l'air, s'accompagne toujours d'une perte notable de substances carbonées. Il faut néanmoins, d'après cet auteur, prêter grande attention aux conséquences qui peuvent résulter du chauffage de la matière végétale. Si celle-ci renferme une dose notable d'hydrates de carbones solubles ou non, il y a presque toujours une modification de ces principes immédiats d'autant plus profonde que la température à laquelle on opère est plus élevée. En outre il est évident qu'une distinction s'impose entre l'eau essentiellement labile : eau hygroscopique ou eau d'imbibition et celle qui est liée à la constitution des molécules orga-

oiques on à la cristallisation des sels minéraux présents dans le produit. L'évaluation de la teneur en eau de la farine consistera précisément à doser l'eau hygroscopique sans atteindre l'eau de constitution. Le problème n'est pas aisé à résoudre. Déjà à la température ordinaire les colloïdes constitutifs de la farine sont aisément modifiés et ces modifications interviennent sur la répartition de l'eau présente. C'est ainsi que Fairbrother (10) a montré qu'une farine ayant subi une évaporation dans l'air sec et froid ne reprendra jamais que 75 0/0 environ de son eau si on la replace dans l'atmosphère primitive.

A ces phénomènes de décomposition et à ces transformations colloïdales viennent encore s'ajouter certains processus d'oxydation qui provoquent des augmentations de poids. Le phénomène est déjà sensible dans le cas des expériences qui vont être relatées après 4 heures de chauffe vers 100°.

Il y a également à tenir compte du degré d'acidité de la farine. Balland (11) 1907, rapporte d'après Bondonneau (12) 1884, que la quantité d'eau retenue ainsi est très appréciable. Une farine de blé tendre dont l'acidité représentée en acide sulfurique monohydraté était de 0,137 0/0 a donné par dessiccation directe 12,85 0/0 d'eau. En neutralisant préalablement l'acide par l'eau ammoniacale de façon à éviter la transformation de l'amidon en glucose, on a obtenu 13,20 0/0.

Enfin, l'état hygrométrique de l'air ne doit pas être négligé. La constatation ancienne de Balland (13) que les mêmes farines contenaient des quantités d'eau variables suivant que l'on opérait par temps sec ou par temps humide a été depuis précisée. Pour Pap (14), il n'est pas possible de sécher complètement dans une atmosphère contenant de la vapeur d'eau les substances se présentant sous forme de gels; il s'établit toujours un équilibre entre l'humidité relative de l'air et l'eau contenue dans ces substances. Suivant les conditions atmosphériques les variations d'humidité des produits analysés vont jusqu'à 0,6 0/0. Pour Koster (15) la même farine peut contenir 13,48 0/0 à 14,07 0/0 suivant que l'humidité relative dans l'étuve passe de 1,8 0/0 à 0,4 0/0.

L'humidité relative dans l'étuve est évidemment fonction de l'humidité relative du laboratoire au cours de l'expérience. « L'air chaud étant capable de prendre beaucoup plus d'eau que l'air froid le rapport entre l'eau existante et celle qui est susceptible d'être absorbée deviendra plus petit. » Il y a là un sérieux argument en faveur des températures assez élevées pour diminuer ce rapport; températures restant cependant modérées pour restreindre à des valeurs acceptables les phénomènes d'oxydation et de décomposition. Il convient d'ailleurs de remarquer que ces phénomènes agissant en sens inverse il y aura au cours d'une expérience limitée une sorte de compensation. D'ailleurs si Koster (15) préconise l'étuvage à une température de 130° il borne sa durée à une heure.

Il faudra donc tenir compte des variations d'humidité de l'atmosphère des laboratoires quand on voudra confronter les résultats; mais il convient de ne pas exagérer l'importance de ces va-

riations qui jouent dans des limites assez étroites, en dehors de cas exceptionnels. Voici un exemple pour fixer les idées : pour une température d'étuvage de 105° une température ambiante de 20° et des variations d'humidité atmosphérique de 50 à 80 0/0 la divergence maxima pourra atteindre 0,5 0/0. Elle serait de 0,3 0/0 pour un étuvage à 130° mais l'extraction de l'eau serait meilleure les humidités relatives dans l'étuve étant dans le cas de l'air à 80 0/0 de 0,7 à 130° et de 1,5 0/0 à 105° . Ce sont là des chiffres théoriques et dans la pratique la farine en cours d'étuvage ne suit pas si fidèlement toutes les variations de l'air ambiant. Les autres phénomènes décrits, oxydation, décomposition jouent leur rôle et les valeurs enregistrées sont en bloc les résultats de ces divers processus.

Pour nous rendre compte de l'ordre des valeurs expérimentales nous avons desséché une farine à 105° mais en faisant varier l'humidité de l'atmosphère. Celle-ci était dans une première série d'essais de 54 0/0 et de 100 0/0 dans une seconde.

La teneur en eau de la farine fut de 15,35 0/0 dans la première expérience et de 14,78 0/0 dans la seconde. Soit une différence de 0,57 0/0. Il y a lieu de remarquer que malgré l'agitation mécanique de l'air entraînant un degré hygrométrique constant dans toute la pièce, la présence de l'étuve diminuait l'humidité de l'air immédiatement ambiant. Il conviendrait dans des expériences très rigoureuses de déterminer, analytiquement, la teneur en eau de l'air qui pénètre dans l'étuve.

En outre ainsi que le fait remarquer Lanning (16) la température n'est pas constante dans tous les points d'une étuve. L'air est moins chaud au dessus des échantillons qu'au-dessous. Les différences sont très sensibles et le régulateur n'intervenant que pour le réglage des valeurs moyennes, corrige peu les variations locales. Ces différences de chauffages agissent par elles-mêmes, mais aussi par l'humidité relative de l'air en certains points de l'étuve. L'appareil utilisé par Lanning avait les dimensions suivantes : $30,5 \times 33 \times 35$ cm.

Il ne faut donc pas attendre des conditions de l'expérimentation habituelle, une élimination totale de l'eau hygroscopique des farines. On n'obtient des résultats « absolus » qu'en opérant à l'abri des oxydations et des décompositions de la matière organique et à une humidité relative de 0 0/0.

Ce sera le cas des dessiccations à faible températures en présence de substances avides d'eau en atmosphère inerte ou dans le vide. Mais ces conditions qui peuvent être réalisées dans la recherche ne sont pas pratiques (a). Cependant les Américains ont tenté de les approcher et la méthode officielle qu'ils ont adoptée utilise les étuves à vide à une température de $98-100^{\circ}$.

Cette technique entraîne l'emploi d'un appareillage coûteux et

(a) A titre d'exemple nous indiquons qu'il a fallu 13 jours pour obtenir un poids constant à partir de 8 g. de farine répartie dans une capsule de 50 mm. de diamètre et maintenue sous une pression de 5 mm. de mercure en présence de P_2O_5 .

les résultats dépendent en outre du bon fonctionnement de la pompe à vide. Bailey (17) insiste particulièrement sur la nécessité du maintien d'un bon vide au cours de l'opération. (La méthode officielle s'effectue sous une pression de 25 mm. de mercure). Les analystes américains ont bientôt cherché à obtenir à l'aide d'instruments plus simples des résultats sensiblement équivalents. Des travaux comparatifs auxquels se sont livrés Spencer (18), Bailey (17), Shuey (19), Coleman (20) et leurs collaborateurs on peut retenir que si l'étuve à vide donne les chiffres les plus élevés la méthode qui consiste à dessécher 2 g. de farine à 130° pendant une heure atteint des résultats très voisins. Le tableau suivant déduit de leur publication rend bien compte de ce fait.

Chauffe à	100°	dans le vide.....	5 h.	12,80 0/0
—	105	dans l'air.....	5	12,18
—	100	dans l'air.....	5	12,18
—	98-100	(étuve à circulation d'eau)....	5	10,94
—	125	dans l'air.....	1	12,44
—	130	—	1	12,47
—	135	—	1	12,53

Il existe une légère différence entre l'étuve à 100 et à 105° en faveur de la température la plus basse. Bailey attribue cette divergence à l'oxydation dont les effets sont plus sensibles à 105° qu'à 100°.

L'étuve à double paroi contenant de l'eau bouillante donne des valeurs trop faibles pour être valables. Enfin l'étuvage aux environs de 130° $\pm$ 3° a été adopté par l'Association américaine des Chimistes des céréales comme méthode officielle sensiblement équivalente à l'autre méthode officielle de dessiccation dans le vide.

Le chauffage à 130° pendant une heure a été adopté dans bien d'autres pays; mais il est très peu usité en France où l'on s'en tient à l'étuvage classique à une température peu différente de 100°. C'est au sujet de cette dernière technique que nous présentons quelques observations.

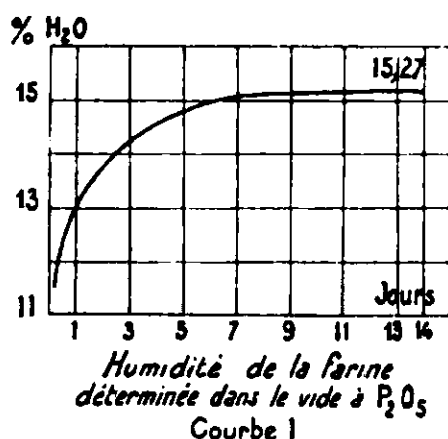
PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Nous avons choisi pour effectuer nos essais des farines du commerce d'une teneur en eau de 15 0/0. (On sait en effet que cette valeur a été généralement adoptée, dans la fixation du caractère analytique des farines en certains points de notre territoire). Les échantillons ont été soigneusement homogénéisés par agitation en vase clos. L'opération a été contrôlée au Pekar, en ajoutant une trace de noir de fumée au produit. Les farines ont ensuite été conservées en bocal de verre bouché émeri.

Nous avons adopté comme valeur étalon de la quantité d'eau pouvant être extraite en dehors de toute altération: les résultats des dessiccation dans le vide à la température ordinaire en présence de P₂O₅. La courbe n° 1 montre l'allure de l'élimination de l'eau dans l'un des échantillons.

Nous avons d'abord vérifié les constatations de Lanning (16) sur

l'irrégularité de la température dans les étuves couramment rencontrées dans les laboratoires. Voici à ce sujet les chiffres obtenus



sur un appareil à chauffage électrique de dimensions intérieures $29,5 \times 30 \times 45,5$ cm., pourvu d'un régulateur à lames assurant le réglage au degré près. L'étuve comporte trois plateaux situés respectivement à partir du bas à 8, 15 et 30 centimètres. Un thermomètre dont le réservoir est placé dans un godet contenant du mercure repose sur chaque plateau. L'étuve est réglée par rapport à un dernier thermomètre situé à 15 millimètres au-dessus du plateau supérieur et qui accuse une température de 100° . Dans ces conditions les températures s'échelonnent ainsi de haut en bas : 105° , 124° , 131° .

La régularité de chauffe n'est pas meilleure pour un même niveau. Et des teneurs en eau assez différentes, sont relevées pour une même farine disposée en différents points du plateau chauffé à 105° , comme le montre le tableau n° 1.

TABLÉAU I.

Position des capsules	O/O d'eau en 4 heures	
Partie postérieure.....	15,27	15,31
Partie centrale.....	15,25	16,26
Partie antérieure.....	15,08	15,13

Des résultats bien supérieurs ont été obtenus avec une étuve construite et appliquée spécialement à l'étude des farines par M. Chopin. Cette étuve comprend un boîtier en aluminium chauffé uniformément par une résistance électrique qui l'environne aussi complètement que possible. Les parois très épaisses, la conductibilité thermique élevée de l'aluminium assure l'isothermie en tous les points. L'appareil est limité en haut et en bas par deux larges surfaces assez rapprochées (une dizaine de cm.) entre lesquelles coulisse une plaque destinée à recevoir les nacelles. Une circulation d'air constante et non réglable, est assurée avec réchauffage préalable de l'air. Un régulateur d'un principe nouveau assure la constance de température fixée à 102° . Il est formé d'un système articulé, aluminium invar, présentant son maximum de sensibilité lorsque la flèche de ce système tend vers zéro. La contraction on

la dilatation du corps même de l'étuve provoque les périodes d'établissement ou de rupture du courant.

Reprenant avec cet appareil les essais précédemment mentionnés sur l'influence de l'emplacement des nacelles nous avons obtenus :

Position des capsules	0/0 d'eau en 4 heures	
Partie antérieure.....	15,25	15,24
Partie centrale.....	15,27	15,24
Partie postérieure.....	15,25	15,25

En multipliant le nombre des échantillons (20 capsules) nous avons pu vérifier que les résultats ne sont pas sensiblement altérés par les influences réciproques des échantillons. La divergence maxima n'a atteint que 0,06 0/0 dans ces conditions.

En présence de ces données favorables nous avons pu étudier l'allure de la dessiccation en fonction du temps.

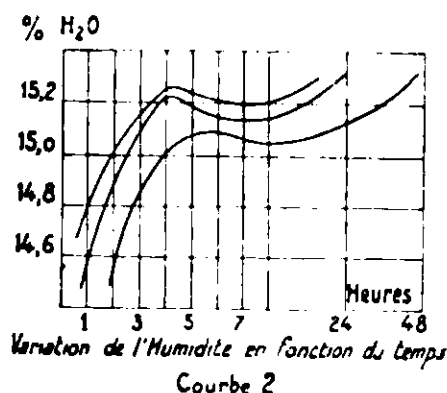
Un certain nombre de capsules identiques et contenant la même farine ont été introduites dans l'étuve et pesées d'heure en heure. L'expérience commençait au moment où le thermomètre de contrôle marquait la température 102°, régime normale de l'étuve. Les prélèvements échelonnés n'abaissent la température en cours d'expérience en raison même de la masse de l'étuve, que pendant un temps négligeable en pratique. Les tableaux n° II et III et la courbe n° 2 rendent compte des résultats. On peut en déduire les remarques suivantes :

TABLEAU II.

Farine I	1 h. 15	4 h.	5 h.	6 h.	7 h.	26 h.
	14,16	15,23	15,18	15,15	15,14	—
	14,69	15,23	15,19	15,18	15,18	—
	14,77	15,24	15,21	15,17	15,18	15,39
	14,73	15,24	15,19	15,17	15,15	15,40
	14,44	15,24	15,18	15,15	15,15	15,37

TABLEAU III.

Farine III	1 h.	2 h.	3 h.	4 h.	5 h.	6 h.	7 h.	8 h.	14 h.
	14,93	15,12	15,26	15,26	15,26	14,28	15,23	15,17	15,33
	14,79	15,12	—	15,23	15,22	15,24	15,16	15,15	15,30



1° La perte de poids est régulière jusqu'à la 4^e heure et elle atteint une valeur très voisine de celle obtenue par dessiccation dans le vide à basse température jusqu'à poids constant :

Étuvage à 105°, eau 0/0 en 4 h.....	15,24
Dessiccation à basse température, eau 0/0.....	15,27

2° A partir de la 4^e heure on note une légère augmentation du poids de la farine. Nous l'avons attribuée à la suite de nombreux auteurs à une oxydation de la substance. Cette hypothèse sera vérifiée dans les lignes qui suivront.

3° A partir de la 8^e à la 12^e heure nous notons une nouvelle perte de poids. Nous assistons alors à une modification profonde de la matière : sa couleur s'altère, ses qualités intrinsèques sont changées. C'est ainsi que ce chauffage prolongé ne permet plus de retrouver, par les moyens habituels : extraction directe ou au Soxhlet, le pourcentage initial des graisses présentes dans la farine.

Graisse 0/0 avant étuvage.....	1,34
— 0/0 après — pendant 4 h.....	1,34
— 0/0 — — — 24 h.....	0,298

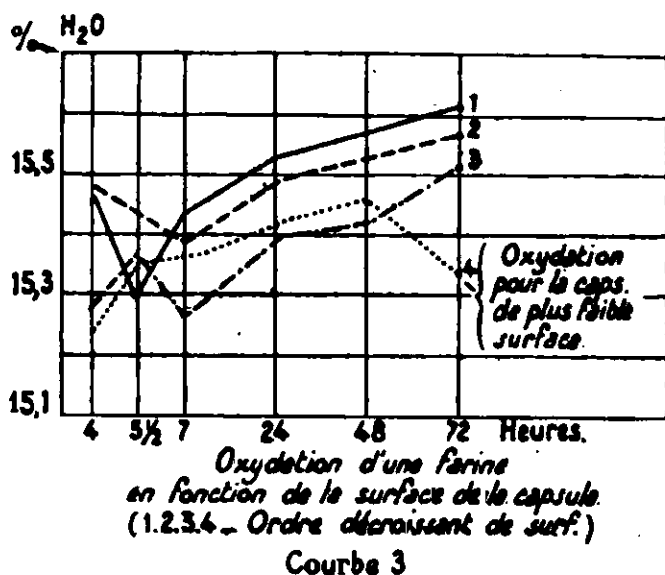
Ces matières grasses ne sont d'ailleurs pas détruites, elles sont pour ainsi dire dissimulées en partie à l'action de leur solvant, ainsi que nous le montrerons dans un travail ultérieur.

Nous n'avons pas prolongé l'expérience au delà de 48 heures. Ces essais ont été répétés un grand nombre de fois avec des résultats semblables. Il nous permettent de fixer avec sécurité la durée d'étuvage à 4 heures pour un poids d'environ 5 g. de farine placée dans des capsules en verre de 50 mm. de diamètre et de 30 mm. de hauteur. Ces valeurs ne sont évidemment données que pour la température de 102° et pour l'étuve expérimentée. Nous les avons cependant vérifiées à l'aide de l'étuve étudiée en premier lieu, en n'employant qu'un petit nombre de capsules (quatre) placées à la partie centrale du plateau supérieur (105°). Des valeurs exactement concordantes à celles que nous venons de rapporter ont été obtenues.

Nous avons cherché à vérifier d'une manière indirecte toutefois, si l'augmentation de poids constatée après la quatrième heure de l'expérience provenait bien de l'influence de l'air sur le produit à étudier. Pour cela nous avons fait varier le diamètre des nacelles en utilisant toujours un même poids de farine répartie ainsi sur une plus grande surface. Les augmentations de poids ont été, par suite, obtenues dans un temps d'autant plus court que le diamètre était plus grand. La courbe n° 3 nous rend compte de la marche du phénomène que nous nous proposons d'étudier plus longuement ultérieurement.

Nous devons mentionner pour terminer, que pour obtenir des résultats concordants les opérateurs doivent observer des précautions scrupuleuses dans les diverses phases de la pesée. Sans insister tout particulièrement sur celles-ci, remarquons cependant que les capsules en verre utilisées fixent aisément l'eau on les emploiera de préférence après séchage à l'étuve à la température d'expérience. Par exemple, nous avons obtenu pour des capsules de verre de diamètre 50 mm. 30 mm. de haut des différences de poids allant jusqu'à 4 mg. avant et après étuvage. La durée du

séjour dans le dessiccateur a aussi de l'importance. La nature de l'agent desséchant, le temps de séjour devant être fixés.



En conclusion, l'évaluation de la teneur en eau d'une farine ne fournit pas dans les conditions de la pratique des valeurs absolues. il faudra donc étroitement définir et préciser le mode opératoire.

En tout premier lieu il est souhaitable que les laboratoires chargés de travaux officiels soient tout d'abord équipés d'un même matériel, fonctionnant à une température et pendant un temps rigoureusement déterminés. La recherche d'un poids véritablement constant, nous paraît en effet illusoire pour les raisons que nous venons d'exposer. Les conditions extérieures, températures et degré d'humidité de l'air ambiant ont une réelle influence sur les résultats, il ne faut pas négliger de fixer des limites dans ces facteurs de variations. Les pesées doivent être faites dans des conditions requises et constantes. Le refroidissement devra avoir lieu dans un temps fixé et en présence d'un agent desséchant indiqué.

Il y aurait lieu enfin de rapporter les résultats, à l'exemple des Chimistes américains (22), en exprimant deux chiffres après la virgule. En outre la concordance à exiger entre deux laboratoires différents opérant d'après la même méthode pourrait être fixée à 0,3 0/0; soit pour un résultat exact de 15 0/0 par exemple, les limites 15,15 0/0 et 14,85 0/0.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) H. C. Mac NISL, *U. S. Dept. Agr. Cir.*, 1912, 97, 1-8.
- (2) M. J. BLISH et B. D. HITES, *Cer. Chem.*, 1930, 7, 99.
- (3) D. A. COLEMAN, *Cer. Chem.*, 1931, 8, 315.
- (4) D. A. COLEMAN et F. G. GOERNER, 1926, *U. S. Dept. Agr. Bull.*, 1375.
- (5) D. A. COLEMAN, *Cer. Chem.*, 1931, 8, 317.
- (6) J. COUBERT, *La farine panifiable et les améliorants biologiques de la panification*. 1 vol. 151 p. Vigot, édit. Paris 1934.

- (7) LEYMARIE. Th. Doct. Univ. (Pharmacie) Paris 1934.
- (8) O. A. NELSON et G. A. HULETT, *J. Ind. Eng. Chem.*, 1920, 12, 40.
- (9) G. ANDRÉ, *Chimie Agricole*, p. 317. Vol. II. Baillièrè édit. Paris, 1934.
- (10) T. H. FAIRBROTHER, *Cer. Chem.*, 1929, 6, 387.
- (11) A. BALLAND, *Les aliments*. Vol. I, p. 116. Baillièrè édit. Paris 1907.
- (12) BONDONNEAU. *C. R.*, 1884.
- (13) A. BALLAND, *Loc. cit.*
- (14) L. PAP, *Z. ges. Getreide-Mäßen Bäckereiwesen*, 1934, 21, 149.
- (15) A. KOSTER, *Bul. École française Meunerie*, 1937, 56, 38.
- (16) J. H. LANNING, *Cer. Chem.*, 1935, 12, 69.
- (17) L. H. BAILEY, *Cer. Chem.*, 1924, 1, 194.
- (18) SPENCER, *J. Assoc. Off. Agr. Chemists*, 1935, 8, 301.
- (19) G. A. SHUEY, *Cer. Chem.*, 1925, 2, 318.
- (20) D. A. COLEMAN, *Cer. Chem.*, 1926, 3, 254, 419 et 1927, 4, 311.
- (21) *Cereal Laboratory méthode Assoc. of Cer. Chem.*, 1935, Omaha. U. S. A.
- (22) C. E. MANOELS, *Cer. Chem.*, 1925, 2, 251.

(Laboratoire Municipal de Biologie, Ville de Bordeaux.)

N° 152. — Dosage de l'azote dans les farines ; par A. DANGOUMAU et R. CASTAGNOU.

(1.6.1938.)

Au cours d'un travail sur le rôle alimentaire des farines de froment, nous avons été conduit à examiner, si le dosage de l'azote organique total pouvait être utilement effectué par la méthode de Kjeldahl.

Certaines recherches récentes, entreprises précisément dans le but d'établir des bilans d'azote, permettent de douter des chiffres obtenus par la destruction sulfurique. En effet Mestrezat et Janet (1) en 1921, ont signalé un défaut de concordance entre les méthodes de Dumas et de Kjeldahl ; le déficit de la seconde pouvant atteindre 10 0/0 dans le cas de certaines urines pathologiques. Ces auteurs concluent à l'existence d'un véritable indosé urinaire et conseillent « d'être plus circonspect qu'on ne l'est souvent au sujet de la valeur des résultats obtenus » par le second procédé.

A ces constatations sont encore venues s'ajouter celles de Peneau et Gauduchon en 1933, pour une ration alimentaire complète ; celles de Lemoigne, Desvaux et Monguillon (2) 1934, qui dans une note « Sur la valeur de la méthode de Kjeldahl » mettent en évidence des déficits habituels et importants, s'élevant dans le cas de la farine de blé à 16,2 0/0. Ces derniers auteurs n'accordent d'ailleurs, au dosage de l'azote par cette méthode, que la valeur d'un indice. Anne, 1934 (3), émet un avis semblable. Telle n'est pas l'opinion d'Alquier 1937 (4) qui considère « que les chiffres ainsi obtenus peuvent rivaliser d'exactitude avec la plupart des méthodes utilisées en chimie analytique courante ».

A notre tour nous avons entrepris une série d'essais systéma-

tiques pour vérifier, et cela seulement dans le cas de la farine de froment.

a) D'abord la valeur des diverses techniques proposées pour le dosage de Kjeldahl ;

b) Ensuite l'ordre de grandeur des différences éventuelles avec la méthode de Dumas.

Nous n'insisterons pas sur les considérations théoriques des réactions chimiques qui se passent au cours de la destruction sulfurique, ni de la nature ou de la classification des catalyseurs qui favorisent cette destruction. Mestrezat et M^{lle} Janet ainsi que Boivin (5) ont donné d'excellentes études de cette question.

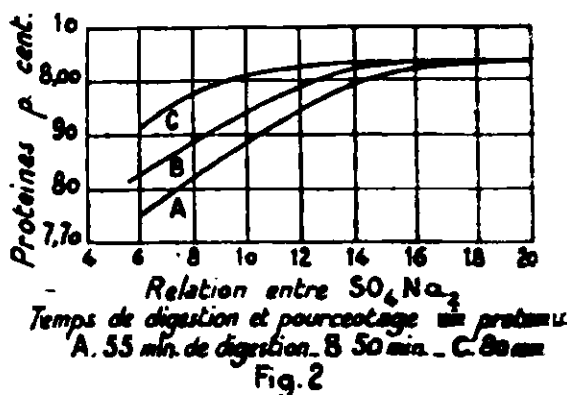
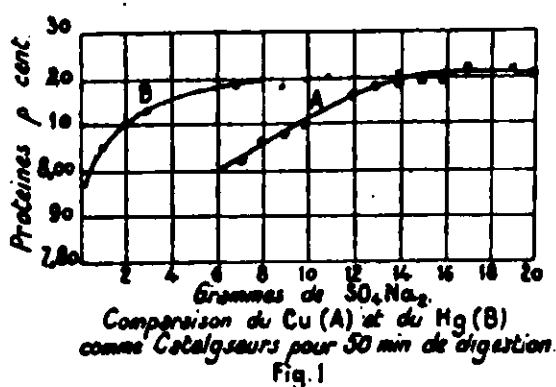
La détermination de l'azote total a pris en Amérique une importance prépondérante parmi les déterminations analytiques concernant les blés et les farines. Nous nous sommes appuyés sur les travaux minutieux qui ont été entrepris par les chimistes de ce pays et avons confronté leurs techniques avec celles couramment utilisées en France.

Bailey (3) 1924, envisagea l'addition d'acide perchlorique ou de perchlorates et conclut à leur rejet par suite de leur irrégularité d'action. C'est d'ailleurs un fait général, souligné par Boivin (5) que les oxydants trop énergiques entraînent des pertes d'ammoniaque. Coleman, Felows et Dixon (7) 1925, entreprirent une étude systématique des conditions de la technique opératoire. De cet important travail on peut retenir : que le sulfate de mercure est à faible chauffe un catalyseur inférieur aux oxydes jaune et rouge, qui eux possèdent des activités équivalentes. En outre la modification apportée par Gunning, qui consiste dans l'emploi du cuivre, est d'un faible intérêt si l'on chauffe peu. Etant donné les quantités de matières azotées présentes dans le blé et les farines, il est nécessaire d'utiliser pour un gramme d'échantillon : 20 cm³ d'acide sulfurique concentré pour produire l'ammoniaque et le fixer. A cette quantité d'acide correspondra utilement l'emploi d'un mélange de 40 0/0 SO₄Na₂, 60 0/0 SO₄K₂. Ces deux sulfates sont des agents catalytiques égaux, mais le sulfate de sodium utilisé à dose plus forte a tendance à former des concrétions gênantes.

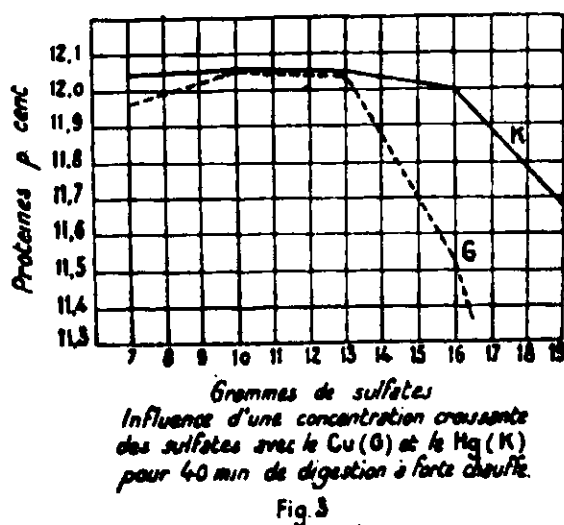
En ce qui concerne la précipitation mercurielle, le sulfure de sodium employé habituellement, pourra être remplacé sans inconvénient par le thiosulfate. Le produit de la distillation peut être indifféremment reçu dans les acides sulfurique ou chlorhydrique titrés, moins utilement dans l'acide borique, qui laisse échapper l'ammoniaque au-dessus de 40° et doit être dosé dans un délai maximum de quatre heures après la fin de la distillation. A leur tour Harrel et Lanning (8) 1929, s'attachèrent à étudier l'influence des quantités croissantes de sulfate de sodium sur le taux d'azote, en fonction du temps de digestion, ils vérifièrent également la supériorité du mercure sur le cuivre comme catalyseur. Les courbes 1 et 2 résument leurs travaux.

Dawis (9) 1930, confirma à nouveau ces résultats et en employant des brûleurs donnant une forte intensité de chauffe (210 cm³ d'eau distillée à partir de 300 cm³ en 20 minutes) il montre qu'en présence d'une quantité convenable (13 g. pour 20 cm³ d'acide sulfurique)

d'an mélange de 60 0/0 SO_4K_2 , 40 0/0 SO_4Na_2 , le temps de destruction pouvait être réduit à 20-25 minutes en utilisant le mercure comme catalyseur et 35-40 minutes dans le cas du cuivre. Il met en



garde contre les pertes d'azote résultant d'une trop grande concentration en sulfate. Ce résultat est illustré par la courbe suivante.



Dawis et Wise (10) 1931, s'attachèrent particulièrement à l'étude de la catalyse par le mercure employé sous différentes formes. Ils montrèrent que si ce métal n'est pas précipité avant la distillation, les pertes d'ammoniaque peuvent aller jusqu'à 15-20 0/0. Ils firent une étude très complète de la précipitation par le thiosulfate de sodium, montrant que l'on obtient une précipitation plus complète, si l'on ajoute le sel avant l'addition d'alcali et que une quantité de 1 g. de mercure doit alors correspondre approximativement à 2 g. de thiosulfate. La couleur brune prise par le précipité est une bonne indication d'un entraînement complet; un généreux excès de sel précipitant est recommandable, des doses 4 fois plus fortes que celles nécessaires n'altèrent en rien les résultats.

D'après Lauro (11), Rich (12), Sandstedt (13), Messman (14) étudièrent l'action du sélénium employé seul ou concurremment avec le cuivre ou le mercure. D'après les chiffres qu'ils rapportent on noterait plutôt une infériorité du sélénium par rapport à la catalyse mercurique. D'ailleurs la commission d'examen, des méthodes de

L'Association des Chimistes Américains des céréales, déconseille l'emploi du sélénium même utilisé en combinaison avec les catalyseurs communément employés (15).

Mentionnons encore que d'après Kuehl et Gottschalk (16) l'emploi de l'eau oxygénée (perhydrol) abrège considérablement le temps de destruction. Pour 1 g. de farine, en utilisant 8 cm³ d'un mélange de 100 g. de P₂O₅, 200 g. SO₄H₂ concentré et 10 cm³ d'eau oxygénée à 30 0/0 la destruction est assurée par un chauffage n'excédant pas 10 minutes. Cependant les auteurs ne recommandent cette méthode que s'il est nécessaire d'exécuter un dosage très rapide et sans en attendre une grande précision.

Dans les essais que nous allons rapporter nous avons utilisé les méthodes qui viennent d'être indiquées. Nous nous sommes placés dans les conditions optima décrites par leurs auteurs. En outre nous avons tenu à confronter ces techniques avec celles qui sont couramment employées en France. C'est ainsi que nous avons expérimenté les procédés de Denigès (17) de Foerster (18) d'Alquier (19). En ce qui concerne l'usage du sélénium, nous avons compris dans nos déterminations la méthode préconisée par le Chanoine Palfray d'après Beet et Furzey (20) aussi le sélénite de mercure d'après les indications de Dumazer et Marcelet (21). Le rouge de méthyle préconisé par Coleman, Fellous et Dixon (23) a été utilisé comme indicateur, dans le dosage acidimétrique. Le distillat étant porté à l'ébullition d'après les indications de Prègl (24). Les résultats obtenus pour une même farine sont groupés dans le tableau ci-dessous.

La conclusion qui se dégage la première de l'examen de ce tableau c'est que : quelle que soit la technique employée, les valeurs maxima obtenues ont entre elles une remarquable coïncidence. La différence la plus forte n'atteint que 4 0/0 du poids de la farine (1,61-1,65). La concordance est encore bien meilleure quand on considère seulement les résultats maxima des meilleures méthodes.

En second lieu il paraît assez vain de rechercher (dans le cas des farines) de nouvelles techniques, l'ancienne catalyse par le mercure employé seul ou associé au cuivre et utilisé en présence d'élevateurs de température, sulfate de potassium et de sodium, donne les résultats les plus élevés dans un temps extrêmement court. Les longues durées de chauffe préconisées par quelques auteurs paraissent également inutiles.

Pour donner toute leur signification aux chiffres trouvés ils ont été confrontés aux valeurs fournies par la méthode de Dumas (a). En opérant par ce dernier procédé, un certain nombre de difficultés ont été rencontrées (b). La combustion de la farine exige en effet un temps fort long et un chauffage assez considérable. C'est ainsi que l'examen des résidus de combustion révèle souvent au sein de l'oxyde de cuivre, une quantité importante de matière orga-

(a) Que M. QUELLET, Professeur de Chimie Industrielle à la Faculté des Sciences de Bordeaux et M. ALLARD, son assistant, veuillent bien trouver ici nos remerciements pour l'aide qu'ils nous ont apporté en mettant à notre disposition le matériel nécessaire à nos travaux.

(b) Nous résumons ici des observations qui seront ultérieurement développées par l'un de nous.

nique incomplètement brûlée. Nous nous sommes bien trouvé, d'opérer le chauffage en deux temps. A une température modérée d'abord, qui provoque un dégagement gazeux lent et régulier, succède ensuite une plus haute température localisée au niveau de la nacelle. Cependant si une combustion complète a été ainsi obtenue, le volume gazeux final était anormalement élevé. Les recherches entreprises mirent en évidence la présence de l'oxyde de carbone.

Méthodes	Catalyseurs	Sulfates	Chauffe	Temps		N O/O
				Décoloration	Total	
Kjeldahl.....	Hg 0,5	0	m	30'	1 h.	1,62
	OHg 0,5	10	f	15'	3 h. 30	1,63
	Hg 0,5	13	m	10'	30'	1,62
	Hg 0,5	13	m	10'	1 h.	1,64
Gunning.....	Cu 0,15	10	f	30'	2 h.	1,62
	Cu 0,15	10	F	20'	1 h.	1,61
	Cu 0,15	14	f	20'	35'	1,64
	Cu 0,10	13	m	10'	20'	1,61
	SO ₄ Cu 2,0	10	m	20'	40'	1,61
	SO ₄ Cu 2,0	10	m	20'	1 h. 45	1,64
C. F. Davis.....	Cu 0,10	13	m	12'	20'	1,65
	Hg 0,50					
Alquier.....	SO ₄ Cu 2,0	0	F	20'	3 h.	1,63
	Hg 1,5					
Lauro.....	Se 0,075	0	m	—	30'	1,53
	Se 0,075	0	m	—	1 h. 10	1,57
	Se 0,075	0	m	—	2 h.	1,64
	Se 0,075	0	m	—	3 h.	1,62
Davis et Wise.....	Hg 0,5	0	m		30'	1,61
	Se 0,075					
Beet et Furzet.....	Se 0,263	SO ₄ K ₂ 8,42 SO ₄ H 1,32	F	15'	35'	1,63
Dumazert et Marcelle..	Se O ₂ Hg 0,057	SO ₄ HK 0,24	m	40'	30'	1,58
	Se O ₂ Hg 0,16	SO ₄ HK 0,24	m	40'	45'	1,60
	Se O ₂ Hg 0,16	SO ₄ HK 0,24	m	40'	60'	1,63
	Se O ₂ Hg 0,16	SO ₄ HK 0,24	m	40'	2 h.	1,60
	Se O ₂ Hg 0,16	SO ₄ HK 0,24	m	40'	3 h.	1,59
Foerster.....	Phénol 5 O/O	0	f + m	30'	1 h. 30	1,64
	Hg 0,5					
	S ₂ O ₂ Na ₂ 1					
Deniges.....	oxalate	0	m	15'	1 h. 30	1,64

f = chauffe faible correspondant à distillation 180 cm² en 25' à partir 300 cm³
 m = chauffe moyenne — — 210 cm² 20' — 300 cm³
 F = forte chauffe — — 280 cm² 20' — 300 cm³

Ce gaz fut caractérisé spectroscopiquement par les raies de carboxyhemoglobine (toutes précautions prises pour éviter la présence de l'oxygène libre) et dosé par le nitrate d'argent pyridine et par combustion eudiométrique (Eudiomètre de Nicloux).

Ces évaluations se montrèrent si constantes, à la suite de plusieurs Dumas conduits de façon identiques qu'il existerait là, à notre sens, une explication possible des divergences constatées par plusieurs auteurs entre les deux méthodes de dosage de l'azote. L'obtention de résultats toujours semblables par la répétition de leurs expériences, les aurait amené à voir dans cette concordance même, la preuve de la valeur de leurs opérations.

En réalité, il convient de n'omettre jamais de vérifier la présence possible de l'oxyde de carbone. Nous avons pu dans la suite de nos déterminations éliminer cette cause d'erreur par absorption par le chlorure cuivreux chlorhydrique.

De nombreuses expériences nous ont toujours donné une bonne correspondance entre le Dumas et le Kjeldahl; en particulier pour la farine objet du tableau; la corrélation est la suivante :

Méthode de Kjeldahl. — (Moyenne des chiffres maxima des diverses techniques utilisées) = 1,64 0/0.

Méthode de Dumas. — (Moyenne des 4 opérations 1,66 0/0).

La différence est de 2 0/0. Étant donné les difficultés rencontrées dans la mise en œuvre correcte de la deuxième méthode; il est difficile d'obtenir à coup sur des résultats plus voisins. Nous nous rencontrons ici avec les auteurs qui se sont occupés de la question. Le Dumas donne des chiffres plus élevés que le Kjeldahl sans qu'il soit possible de dire ainsi que le constate Alquier (22) si c'est le Dumas qui est trop fort ou le Kjeldahl qui est trop faible.

En conclusion : La méthode de Kjeldahl appliquée aux farines est une opération commode, très aisément reproductible avec une excellente concordance, très favorable à la conduite simultanée de nombreux essais. Certaines techniques procurent des résultats valables, dans un temps remarquablement court.

La divergence avec la méthode de Dumas ne dépasse guère les erreurs d'expériences.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) MESTRESAT et M^{lle} JANET, *Bull. Soc. Chim.*, 1921, 3, 88.
- (2) M. LEMOINE, A. DESVAUX et P. MONOUILLO, *Ann. Fals. et Fraudes*, 1934, n° 305, p. 216.
- (3) P. ANNE, *Ann. Fals. et Fraudes*, 1934, n° 305, p. 220.
- (4) J. ALQUIER et M. SIROT, *Bull. Soc. Hg. Aliment.*, 1937, 25, 48.
- (5) A. BOIVIN, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1929, 11, 10.
- (6) L. H. BAILLY, *Cer. Chem.*, 1924, 1, 184.
- (7) D. A. COLEMAN, H. C. FELLOWS et H. B. DIXON, *Cer. Chem.*, 1925, 2, 182.
- (8) HARREL et LANNING, *Cer. Chem.*, 1929, 6, 72.
- (9) C. F. DAVIS, *Cer. Chem.*, 1930, 7, 518.
- (10) C. F. DAVIS et M. WISE, *Cer. Chem.*, 1931, 8, 849.
- (11) M. F. LAURO, *J. Ind. Eng. Chem. analyt.* Edition 1931, 3, 401.
- (12) C. E. BICH, *Cer. Chem.*, 1932, 6, 712.
- (13) H. M. SANDSTEDT, *Cer. Chem.*, 1932, 9, 156.
- (14) H. C. MESSMAN, *Cer. Chem.*, 1932, 9, 357.
- (15) C. F. DAVIS et M. WISE, *Cer. Chem.*, 1933, 10, 488.
- (16) H. KUEHL et P. G. GOTTSCHALK, *Cer. Chem.*, 1929, 6, 712.
- (17) G. DENIGÈS, L. CHAILLE et A. LAEAT, *Précis de Chimie Analytique*, 1931, 1, 61, Maloine édit.
- (18) FOERSTER, cité d'après MESTRESAT, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1921, 3, 90.
- (19) J. ALQUIER et M. SIROT, *Bull. Soc. Scient. Hg. Aliment.*, 1937, 25, 48.
- (20) BEET et FURZEY, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1936, 55, 108 T.
- (21) Ch. DUMAZERT et Y. MARCELET, *Bull. Soc. Chim., Biol.*, 1938, 20, 201.

(22) J. ALQUIER et MINOT, *Bull. Soc. Hg. Aliment.*, 1937, 25, 64.

(23) D. A. COLEMAN, H. C. FELLOUS et A. B. DIXON, *Cer. Chem.* 1945, 2, 132.

(24) F. PREGL, *Microanalyse quantitative*, p. 110, Presses Universitaires de France, Paris 1923.

(Laboratoire Municipal de Biologie. Ville de Bordeaux.)

N° 153. — Tellurates neutres et tellurates basiques de nickel et de cobalt; par François FOUASSON.

(2.6.1938.)

On les obtient en précipitant une solution de tellurate de sodium par une solution de sulfate de nickel ou de sulfate de cobalt. Un excès de sulfate conduit au tellurate basique $\text{TeO}_3, 2 \text{MO}$. Un excès de tellurate de sodium conduit au tellurate neutre, contrairement à ce qui se passe pour la précipitation des carbonates de nickel.

La précipitation du tellurate basique se fait en milieu légèrement acide, et la précipitation du tellurate neutre en milieu franchement basique. On peut modifier la nature du précipité, sans modifier le

rapport $\frac{\text{SO}_4\text{M}}{\text{TeO}_3\text{Na}_2}$ par simple changement du pH de la solution.

Les tellurates, à l'exception des tellurates alcalins, passent tous pour insolubles. Berzélius a signalé leur formation chaque fois qu'à une solution de sulfate métallique on ajoute une solution de tellurate de sodium. Dans le cas du nickel, il se fait un précipité vert pâle pulvérulent que Berzélius (1) considéra comme un tellurate de nickel. Les tellurates alcalins étant très hydrolysés en solution nous avons pensé que dans ces conditions le précipité formé devait être soit un sel basique, soit un mélange d'hydrate et de sel.

C'est ainsi que nous avons obtenu (2), en présence d'un excès de sulfate de nickel, la précipitation d'un sel basique de composition $\text{TeO}_3, 2 \text{NiO}, n \text{H}_2\text{O}$.

J'ai voulu étudier l'influence des proportions relatives de sulfate de nickel et de tellurate alcalin sur la composition des précipités obtenus.

1° Tellurate de nickel.

Une solution de tellurate de sodium au titre $\frac{\text{M}}{20}$ environ a été traitée par des quantités variables de sulfate de nickel approximativement $\frac{\text{M}}{4}$. Le mélange a été maintenu pendant quelques jours au thermostat à 30°. Le précipité de tellurate de nickel est gélatineux et de couleur vert pâle. Séché au vide sulfurique, il diminue

(1) *Ann. der Chem. und Ph.*, 1834, 32, 594.

(2) G. GIRB et F. FOUASSON, *C. R.*, 1938, 206, 351.

de volume et se transforme en une masse vitreuse vert foncé. Cette masse vitreuse jetée dans l'eau décrépite sans changer de couleur et sans se dissoudre. Elle est soluble dans les acides forts.

Le précipité de tellurate de nickel est difficile à filtrer et à laver. Il est impossible de l'obtenir sur verre fritté assez pur de solution, un contact un peu prolongé avec l'eau produit une hydrolyse avec dissolution d'acide tellurique. Nous avons essayé différentes méthodes de lavage du précipité pour finalement adopter la méthode suivante qui nous a donné les meilleurs résultats.

Le précipité est centrifugé, recueilli, mis en suspension dans l'eau et centrifugé énergiquement et rapidement. On recommence une ou deux fois l'opération de façon qu'il ne reste plus d'ion sulfurique dans les eaux de lavage.

Le tellure est précipité par l'anhydride sulfureux et dosé à l'état d'élément. Le nickel est dosé à la diméthylglyoxime.

Les résultats de nos analyses sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I.

N° des essais	Rapport $\frac{\text{SO}_4\text{Ni}}{\text{TeO}_4\text{Na}_2}$	Rapport $\frac{\text{NiO}}{\text{TeO}_3}$
	mis en jeu	dans le précipité
1	10,38	2,05
2	5,19	2,09
3	2,60	1,90
4	2,07	1,90
5	1,73	1,85
6	1,30	1,80
7	1,04	1,71
8	0,52	1,21
9	0,26	0,99
10	0,155	0,96

Si l'on porte (*fig. 1*, courbe I) en abscisses le rapport $\frac{\text{SO}_4\text{Ni}}{\text{TeO}_4\text{Na}_2}$ mis en jeu, et en ordonnées la composition du précipité obtenu, on obtient une courbe très régulière qui met en évidence les résultats suivants :

1° Quand le rapport $\frac{\text{SO}_4\text{Ni}}{\text{TeO}_4\text{Na}_2}$ est inférieur à 0,25, on obtient le tellurate neutre TeO_3 , NiO .

2° Quand le rapport $\frac{\text{SO}_4\text{Ni}}{\text{TeO}_4\text{Na}_2}$ croît de 0,25 à 5, on obtient un précipité de composition variant entre TeO_3 , NiO et TeO_3 , 2NiO ; la proportion de NiO augmentant d'abord rapidement puis plus lentement.

3° Quand le rapport $\frac{\text{SO}_4\text{Ni}}{\text{TeO}_4\text{Na}_2}$ est supérieur à 5, on obtient le corps TeO_3 , 2NiO . Nos analyses nous ont en réalité donné un peu pins que 2NiO , mais nous pensons qu'il s'est dissous un peu d'acide tellurique pendant le lavage du précipité.

Il est à remarquer que le tellurate neutre est obtenu quand on a un grand excès d'alcali dans la solution et le tellurate à 2NiO

quand on a dans la solution un grand excès de sulfate de nickel nettement acide.

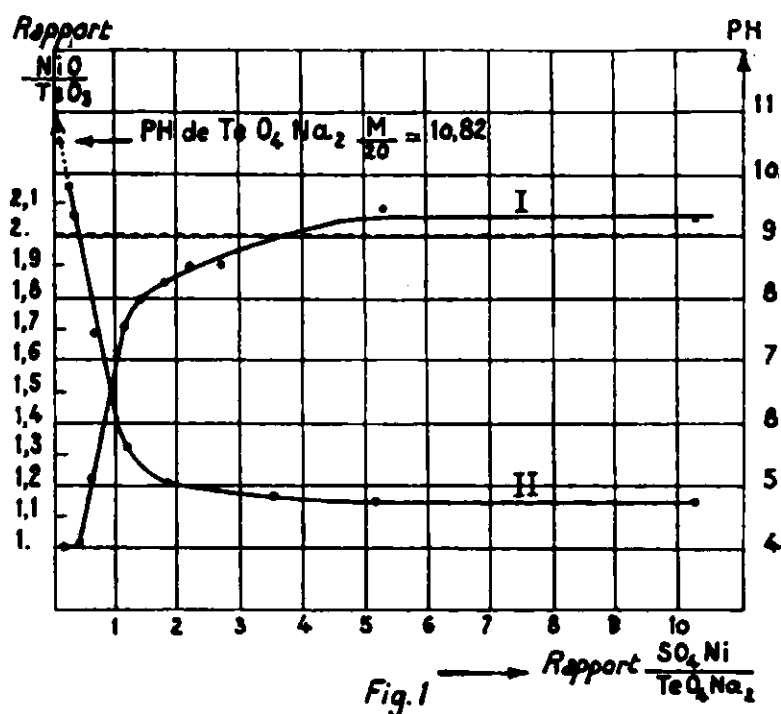


Fig. 1

Nous avons mesuré à 30° le p_H des solutions en équilibre avec le précipité. Les résultats obtenus sont représentés sur la courbe II, fig. 1. Cette courbe présente un changement de direction correspondant au changement de direction observé dans la courbe de composition des précipités.

On doit conclure de ce qui précède qu'en modifiant le p_H du milieu où s'opère la précipitation, on modifierait la composition du précipité, et qu'un abaissement du p_H favoriserait la formation d'un sel basique. Nous avons donc fait l'essai suivant :

Des quantités de tellurate de sodium et de sulfate de nickel, dans le rapport $\frac{SO_4Ni}{TeO_4Na_2} = 0,25$, qui mélangées seules auraient donné le tellurate neutre TeO_3, NiO , furent mélangées après addition à la solution de tellurate de sodium d'une quantité d'acide sulfurique telle que le p_H de la solution après réaction fut compris entre 5 et 6. L'analyse du précipité obtenu correspondrait à la composition $TeO_3, 1,38 NiO$.

L'examen des courbes I et II montre que les solutions de p_H 5 à 6 correspondaient à des précipités de composition approximative $TeO_3, 1,5 NiO$. On se trouve dans ce cas très particulier de solutions ne précipitant des sels basiques qu'autant qu'elles sont acides. Ce phénomène est absolument inverse de la précipitation des carbonates de nickel, qui ne donne des sels neutres que par action des bicarbonates alcalins sur la solution de sel de nickel saturée de gaz carbonique.

La précipitation du tellure n'est jamais complète comme l'indique le tableau II.

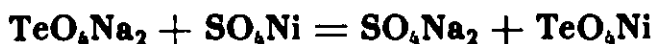
TABLEAU II.

N° des essais	Rapport $\frac{\text{SO}_4\text{Ni}}{\text{TeO}_4\text{Na}_2}$	TeO ₃ dans la liqueur	TeO ₃ dans le précipité
	mis en jeu		
1	10,38	0,4436	0,3039
2	5,19	0,4452	0,3923
3	2,60	0,4434	0,3864
4	2,07	0,4372	0,3974
5	1,73	0,4218	0,4117
6	1,30	0,4206	0,4117
7	1,04	0,4634	0,4227
8	0,52	0,4675	0,3650
9	0,26	0,5642	0,2196
10	0,155	0,6454	0,1384

On voit que pour les plus fortes proportions de SO_4Ni le TeO_3 précipité serait environ la moitié du TeO_3 introduit, ce qui justifierait la réaction :

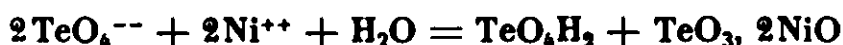


Lorsque les quantités de SO_4Ni et de tellurate sont à peu près équimoléculaires, la réaction :



se juxtapose à la première. Cette seconde réaction se fait seule lorsqu'il y a un grand excès de tellurate alcalin.

Il semble donc que la formation du tellurate basique de nickel soit liée à la formation d'acide tellurique, acide très peu dissocié. L'apparition d'une molécule d'acide entraînerait l'apparition d'une molécule du sel basique :



Toute augmentation de la concentration $[\text{H}^+]$ en facilitant la formation de molécules de TeO_4H_2 facilite la formation du sel basique comme il résulte de l'essai que nous avons fait.

Il nous reste à déterminer dans quelles limites de p_{H} on peut obtenir le sel basique pur ainsi qu'à fixer l'influence de la dilution et de la température sur la nature des précipités obtenus.

2° Tellurate de cobalt..

Même manière d'opérer. Le cobalt a été dosé par électrolyse.

Au moment de la précipitation, tous les tellurates sont violet-mauve. Le tellurate basique devient rapidement rose purpurin, le tellurate neutre reste violet-mauve. Berzélius (3) a signalé le précipité purpurin qu'il considérait comme un tellurate neutre. Ces tellurates se transforment au vide sulfurique en une masse vitreuse, violette, décrépitant dans l'eau, soluble dans les acides forts.

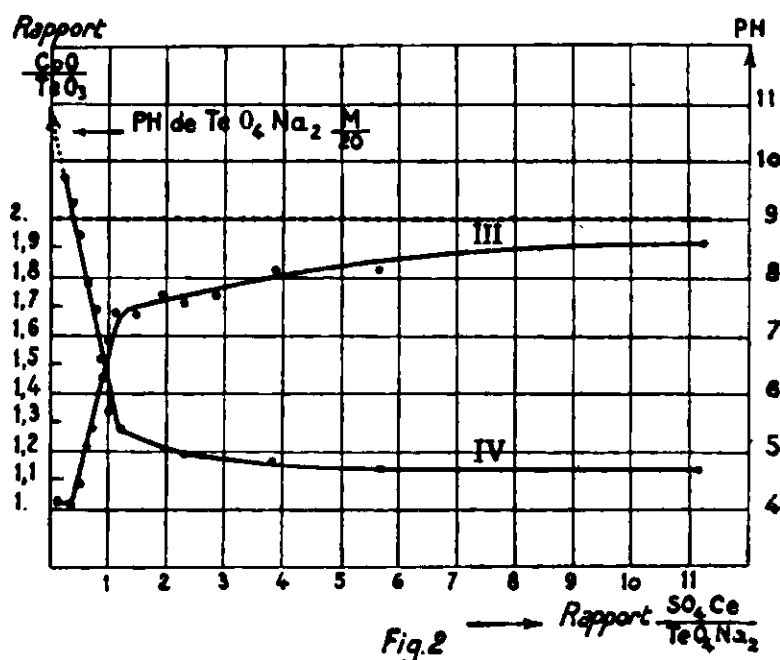
(3) BERZÉLIUS, *Ann. der Chem. und Pharm.*, 1834, 32, 595.

Les résultats de nos analyses sont rassemblés dans le tableau III.

TABLEAU III.

N° des essais	Rapport $\frac{\text{SO}_4\text{Co}}{\text{TeO}_4\text{Na}_2}$	Rapport $\frac{\text{CoO}}{\text{TeO}_3}$
	mis en jeu	dans le précipité
1	11,14	1,93
2	5,57	1,83
3	3,8	1,83
4	2,78	1,73
5	2,28	1,71
6	1,9	1,74
7	1,42	1,67
8	1,14	1,67
9	1,026	1,58
10	0,855	1,44
11	0,685	1,28
12	0,57	1,23
13	0,456	1,09
14	0,285	1,02
15	0,167	1,06

La courbe III de la figure 2 représente graphiquement ces résultats.



On obtient le tellurate neutre dans les mêmes conditions que le tellurate neutre de nickel. Il semble que dans les limites de concentrations étudiées on n'arrive pas exactement au tellurate à 2 CoO. Mais il est possible que nous ne soyons pas dans les limites de concentration en SO_4Co convenables. D'autre part, il se dissout toujours un peu de cobalt quand on fait le lavage du dépôt électrolytique, les résultats en cobalt sont systématiquement faibles.

La courbe des p_H (fig. 2, courbe IV) est absolument identique à la courbe obtenue dans le cas du nickel. Il est à présumer qu'on peut modifier la composition du précipité en modifiant le p_H du milieu précipitant et qu'un abaissement du p_H favorise la formation du tellurate basique.

Comme dans le cas du nickel la précipitation du tellure n'est jamais complète (tableau IV).

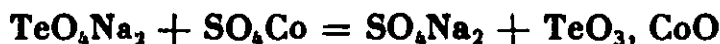
TABLEAU IV.

N° des essais	Rapport $\frac{\text{SO}_4\text{Co}}{\text{TeO}_4\text{Na}_2}$ mis en jeu	TeO ₃ dans la liqueur	TeO ₃ dans le précipité
1	11,40	0,3906	0,3759
2	5,70	0,3782	0,3798
3	3,8	0,3776	0,3902
4	2,85	0,3494	0,3990
5	2,28	0,3624	0,4012
6	1,9	0,3528	0,4077
7	1,42	0,3504	0,4101
8	1,14	0,3136	0,4178
9	1,026	0,3415	0,4238
10	0,855	0,3234	0,4376
11	0,684	0,3652	0,3966
12	0,57	0,4090	0,3482
13	0,456	0,4584	0,3118
14	0,285	0,5592	0,2066
15	0,167	0,6596	0,1242

Pour les fortes proportions de sulfate de cobalt, on aurait encore la réaction :



à laquelle se juxtaposerait aussi, mais dès le début, la réaction :



(Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté libre des Sciences de Paris, Professeur M. G. GIRB.)

N° 154. — Projet de nomenclature des chaînes hétérogènes acycliques; par M. R. RAMBAUD.

(3.6.1938.)

La dénomination des produits organiques dont la formule présente des enchaînements hétérogènes d'atomes n'a guère été envisagée au cours des Congrès de Genève et de Liège. La nomenclature des hétérocycles a tout juste été effleurée, et il est difficile de s'estimer satisfait des quelques règles énoncées à son sujet. Quant à celle des dérivés qu'on pourrait nommer « hétéro-acycliques », elle n'a fait l'objet d'aucun paragraphe spécial. Elle constitue un simple cas particulier du problème général qui se pose lorsque des groupements fonctionnels substitués s'attachent à une chaîne purement carbonée; dans ces conditions, elle n'est pratiquement applicable qu'aux cas de simplicité extrême.

Ayant déjà proposé un système cohérent de nomenclature des hétérocycles, établi en collaboration avec V. Grignard, et destiné au *Traité de Chimie Organique* dont quelques tomes seulement ont pu

être imprimés du vivant de ce regretté Maître, nous avons, sur la proposition de MM. Locquin et Dupont, successeurs de V. Grignard à la Direction Scientifique du *Traité*, étendu, aux substances hétéroacycliques, les règles élaborées primitivement pour les seuls hétérocycles.

Le projet de nomenclature qui suit est proposé à tous les Rédacteurs du *Traité*, pour leurs articles à paraître.

La dénomination d'une substance organique dont la formule présente de longs enchaînements d'atomes n'offre généralement aucune difficulté lorsque ces enchaînements sont purement carbonés. Les conventions universellement adoptées à la suite des Congrès de Genève et de Liège permettent, en effet, — tout au moins en série acyclique — de caractériser par un nom unique, simple et expressif, tout produit hydrocarboné quelle que soit sa complexité.

L'extension de la nomenclature de Genève-Liège aux chaînes « ouvertes » non uniquement carbonées pose un problème un peu plus délicat, pour lequel la solution adoptée est, en bref, la suivante :

Chaque hétéro-atome, considéré comme faisant partie intégrante d'un *radical fonctionnel* déterminé, joue, par rapport à un enchaînement d'atomes de carbone considéré comme « fondamental », le rôle d'un *substituant* ; il est désigné comme tel, par emploi de préfixes ou de suffixes appropriés.

Un ensemble de règles précises, faisant intervenir un ordre de classement des radicaux fonctionnels selon leur « importance », permet de définir, entre les diverses chaînes purement carbonées offertes éventuellement par la molécule, celle qui doit être considérée comme « fondamentale » et être choisie, par suite, comme axe de la formule entière. [Articles 6, 18, 64] (i).

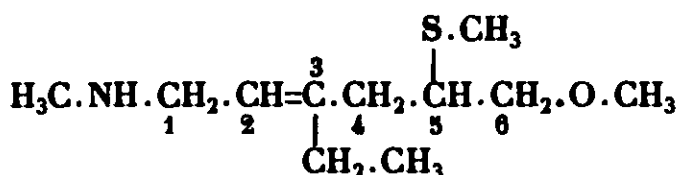
Dans ces conditions :

1° Une chaîne hétéro-atomique est toujours considérée comme formée d'un tronc *purement carboné*, d'où partent divers rameaux plus ou moins complexes : ceux-ci se greffent au tronc par l'intermédiaire d'au moins un hétéro-atome.

2° Un hétéro-atome n'est jamais compté comme faisant partie de la chaîne fondamentale. Considéré *toujours* comme l'âme d'une fonction chimique, désigné, non par son nom propre d'élément, mais par le vocable attribué à la fonction qu'il joue, il ne lui est presque jamais — sinon jamais — assigné de chiffre de position.

Ces conventions ne présentent aucun inconvénient tant qu'il s'agit de désigner des substances simples, entendant par ces termes toutes celles dont les « rameaux » portés par la chaîne fondamentale sont relativement courts et, mis à part l'hétéro-atome de soudure, purement hydrocarbonés.

Par exemple, le composé de formule :

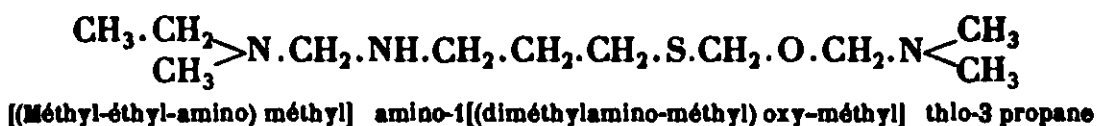


sera dénommé :

Méthylamino-1 éthyl-3 méthylthio-5 méthoxy-6 hexène-2.

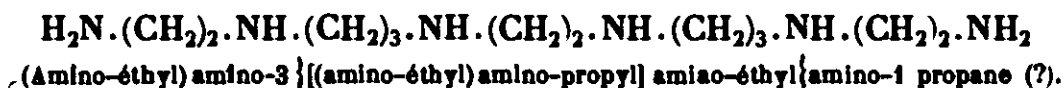
Leur application, par contre, se heurte à des difficultés sérieuses lorsque les ramifications de la chaîne fondamentale comportent elles-mêmes des tronçons hétéro-atomiques. Si l'usage de parenthèses, de crochets, d'accolades, permet, à la rigueur, d'écrire un nom de nomenclature précis, la *lecture à vue* de ce nom peut être déjà chose pénible, son *énoncé* n'être plus aucunement représentatif.

Exemple :



Enfin le problème peut devenir pratiquement inextricable dès que la complexité de la formule s'accroît, ou que le nombre de ses hétéro-atomes dépasse une certaine limite :

Exemple :



Dans ces conditions, on se voit contraint trop souvent ou bien de renoncer à employer des noms systématiquement construits, ou bien d'adopter, à regret, des appellations compliquées, pratiquement incompréhensibles et, par conséquent, inutiles.

Les règles qui font suite se proposent précisément de remédier à cet état de choses. Par leur usage, il devient désormais possible de dénommer clairement et simplement tous composés hétéro-acycliques pour lesquels les conventions de Genève-Liège sont pratiquement inapplicables.

PROJET DE NOMENCLATURE DES COMPOSÉS HÉTÉRO-ACYCLIQUES.

Peuvent être considérées comme substances *hétéro-acycliques* toutes celles dont la formule comporte au moins un enchaînement *non exclusivement carboné*.

Pratiquement, cette définition a intérêt à être légèrement restreinte.

Il serait en effet excessif de considérer une chaîne comme non exclusivement carbonée parce qu'elle porterait, à ses extrémités, des groupements tels que -OH, -SH, -NH₂, =NH, ≡N... soit isolés, soit intégrés dans des radicaux plus complexes comme -CO-OH,

-CO-NH₂, =N-OH, -SO₂-OH... lesquels ne peuvent être, d'ailleurs, envisagés autrement que comme radicaux fonctionnels terminaux (2).

Nous poserons donc qu'en principe — et conformément aux conventions déjà admises — de tels groupements (*) *ne font pas partie intégrante* des chaînes, mais qu'ils jouent, par rapport à elles, le rôle pur et simple de *substituants*. Nous les nommerons radicaux caténares (**), ce terme faisant pendant, en série hétéro-acyclique, au terme *nucléaires*, déjà adopté en série cyclique. Nous continuerons à les désigner par les affixes classiques : hydroxy (ou ol), mercapto (ou thiol en encore sulfhydryl), amino, imino, nitrile... olque, amide, hydroxylamino, acide sulfonique...

Dans ces conditions, seront *seules considérées* comme hétéro-acycliques les chaînes encore hétérogènes après ablation de tous les radicaux caténares qu'elles portent. Il est ainsi sous-entendu que les maillons extrêmes de telles chaînes ne peuvent être que des atomes de carbone, à l'exclusion de tous autres atomes.

Choix de la chaîne fondamentale :

De même que la dénomination des hydrocarbures acycliques et de leurs dérivés de substitution oblige à préciser quelle est la chaîne qu'on prend comme axe de la molécule et que, pour cette raison, on nomme chaîne *fondamentale* (2), de même il devient indispensable, dès qu'une chaîne hétéro-atomique présente des ramifications, de choisir, parmi tous les enchaînements qui se présentent, celui que l'on considérera comme *fondamental*.

Pour ce faire on se guidera sur la règle suivante :

La formule étant supposée débarrassée de tous ses groupes fonctionnels caténares, on en nommera chaîne fondamentale celle qui présentera le *maximum d'hétérogénéité*, c'est-à-dire, ces caractères étant examinés dans l'ordre :

- a. Le maximum d'hétéro-atomes,
- b. Les hétéro-atomes de plus grande diversité,
- c. Le maximum de liaisons multiples,
- d. Les hétéro-atomes de valence maximum,
- e. Les hétéro-atomes de masse atomique maximum.

Si quelque ambiguïté persiste encore, on la lèvera par examen des groupes fonctionnels caténares fixés aux chaînes en compétition, la chaîne fondamentale étant celle qui présente :

- f. Le maximum de substitutions caténares,
- g. Les fonctions caténares principales (3).

(*) Parmi lesquels il convient de compter également certains groupements fonctionnels à atome terminal ou pré-terminal de carbone, tels que $\text{—N}\equiv\text{C}$ (isonitrile), $\text{—N}=\text{C}=\text{O}$ et $\text{—N}=\text{C}=\text{S}$ (isocyanate et isothiocyanate), $\text{—O—C}\equiv\text{N}$ et $\text{—S—C}\equiv\text{N}$ (cyanate et thiocyanate).

(**) Ce qualificatif nous a été suggéré par M. le P^r CRAMER, de Genève.

Numérotage :

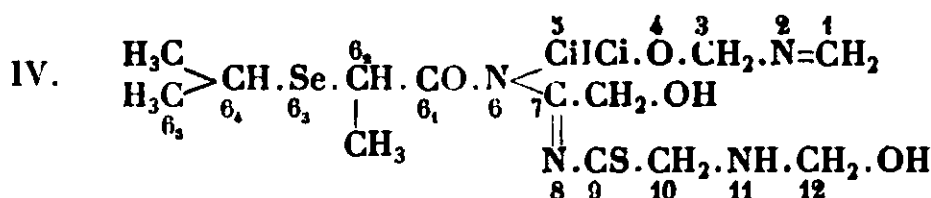
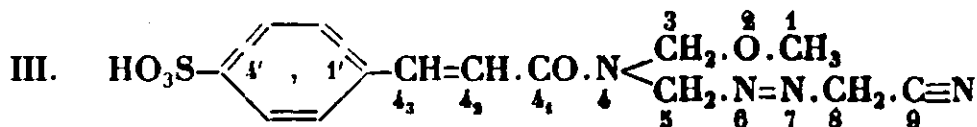
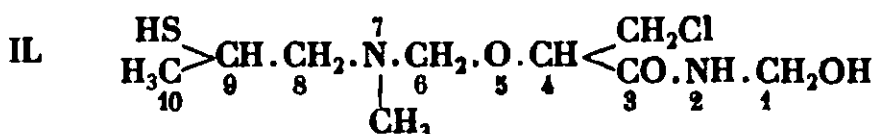
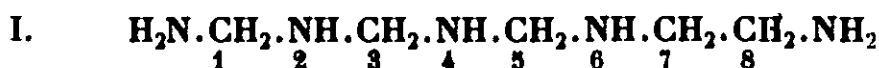
La chaîne *fondamentale* nue fois choisie, chacun de ses maillons, *sans aucune exception*, sera affecté d'un numéro d'ordre, le numéro 1 étant attribué au carbone terminal *le plus proche* de l'hétéro-chaînon :

- a. De valence maximum,
- b. Qui échange le plus de valence dans la chaîne,
- c. De masse atomique minimum.

En cas d'ambiguïté après examen successif de ces trois points on s'arrangera de manière que la règle classique dite des « plus petits nombres » (4) soit observée *pour le mieux*.

Quant aux chaînes *latérales* éventuelles, elles recevront un numérotage individuel conforme aux principes de la nomenclature classique (5). Tous leurs maillons, qu'il s'agisse d'atomes de carbone ou d'hétéro-atomes, seront numérotés à partir de la chaîne principale et sous forme d'indices appliqués au numéro même du point d'attache :

Exemples :



Dénomination.

a. Chaîne fondamentale :

La chaîne fondamentale sera toujours énoncée *la dernière*.

Son nom sera obtenu en attribuant les termes *oxa*, *thia*, *séléna*, *aza*..., *carba*, aux seuls atomes intra-caténaires d'oxygène, soufre, sélénium, azote..., carbone.

Chacun de ces vocables sera, éventuellement, précédé d'un préfixe spécifiant le nombre des maillons de même nature ; il sera suivi — exception faite pour *carba* — des chiffres fixant la position des dits maillons dans la chaîne.

La désinence *ane* étant réservée de droit aux chaînes saturées,

l'existence de liaisons multiples entre atomes intra-caténaires sera signalée, sans distinguer si ces liaisons unissent des atomes identiques ou différents, par les désinences classiques *ène* et *yne*; la place de ces liaisons sera précisée, comme il est d'usage, par le numéro de l'atome dont elles partent, dans le sens choisi pour le numérotage.

On aura licence, pour l'euphonie, de supprimer la lettre *a* devant une voyelle; on pourra, si le langage ou l'écriture s'en trouve facilités, grouper les chiffres de position. Toutefois, de telles modifications seront à rejeter formellement si une ambiguïté quelconque en peut résulter.

b. Chaînes latérales :

La dénomination des chaînes latérales *purement carbonées* étant classique, ne peut présenter aucune difficulté.

Celle des chaînes *hétéro-atomiques* sera réalisée par application des conventions exposées ci-dessus pour l'énoncé de la chaîne fondamentale et en utilisant les suffixes usuels *yle* et *ylidène* selon que les radicaux substituants seront mono- ou divalents.

c. Groupes fonctionnels caténaires :

On aura intérêt, lorsque la formule d'un composé hétéroacyclic complexe comportera des groupements fonctionnels caténaires, à énoncer ces groupements en les rassemblant *par chaînes séparées*, latérales d'abord, fondamentale ensuite.

Il serait souhaitable d'éviter, autant que possible, l'usage de termes tels que *carboxy* (ou *carbonique*), *cyano* (ou *carbonitrile*), *carbonamide*, *formyl*, lesquels ont le grave défaut d'abstraire d'une chaîne sans raison réelle, l'atome de carbone terminal (*). Ces termes, en tous cas, devront être formellement bannis de l'énoncé de la chaîne fondamentale.

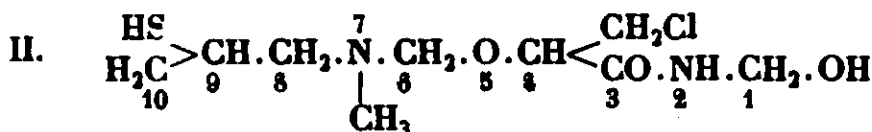
Bien que leur emploi puisse souvent paraître avantageux, il y aurait également intérêt à s'abstenir de locutions telles qu'*alcoyl-amino*, *-imino*, *-oxy*, *-thio*, *-sulfonyl*, *-sulfinyl*,... pour désigner totalité ou partie d'une chaîne latérale hétérogène. Il va sans dire que, pour la chaîne fondamentale, ces locutions ne devront *jamais* être employées.

Par contre, les expressions *aryl-aza*, *-oxa*, *-thia*,... (à la rigueur *arylamino*, *-imino*, *-oxy*, *-thio*,...) pour les courtes chaînes latérales et elles seules) seront tout indiquées lorsque des noyaux aromatiques seront greffés sur la chaîne fondamentale ou ses ramifications.

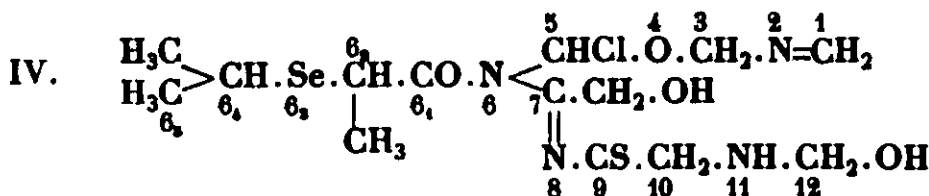
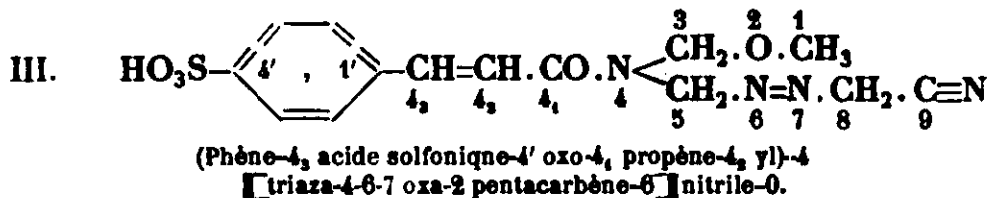
D'après cet ensemble de règles, les quatre produits dont les formules ont été précédemment écrites et numérotées seront nommés (**):

(*) Le cas est tout autre des groupements terminaux que nous énumérons en note, page...

(**)! L'usage de crochets gras **[]**, encadrant les noms des chaînes hétéro-atomiques, sans être obligatoire, peut grandement faciliter la lecture à vue de ces noms.



Chlorométhyl-4 méthyl-7 oxo-3 mercapto-0 [diaz-2-7 oxa-5 heptacarbano-1]



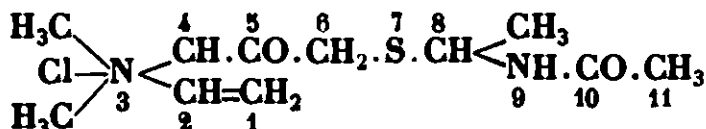
Chloro-5 (diméthyl-6_s-6_t oxo-6, [sélén-6, tétracarbanyl]-6 méthylol-7 thioxo-9
[tétraza-2-6-8-11 oxa-4 heptacarbadiène-1-7] ol-12

Radicaux salins :

Il peut arriver que, dans une substance hétéro-acyclique, l'un des hétéro-atomes intra-caténaires fixe, par modification de sa valence, un radical ionisable et que la molécule entière acquière, de ce fait, des propriétés salines.

Le nom du radical hétéro-acyclique formé dans ces conditions s'obtiendra en modifiant en *anium* la désinence *a* du terme qui désigne l'hétéro-atome singulier.

Exemple :



Chlorure de triméthyl-3-3-8 dioxo-5-10 [axanium-3 thia-7 aza-9 octacarbène-

REMARQUES.

S'il ne semble pas qu'on puisse rencontrer d'obstacle sérieux à l'application de ces règles nouvelles lorsqu'il s'agira de dénommer des composés hétéro-acycliques dont l'enchaînement est très long et très hétérogène, on peut, par contre — si paradoxal que cela puisse paraître — prévoir une difficulté lorsque cet enchaînement est très court ou très simple.

Dans ces deux cas en effet, les noms auxquels conduit l'emploi de la nomenclature classique sont eux-mêmes simples et expressifs; ils ont, en outre, l'incontestable avantage de nous être déjà familiers.

Pour les corps relativement peu compliqués, tels que les amines non primaires, les éthers-oxydes, les sulfures... etc... on se trouvera ainsi en présence de deux dénominations possibles dont l'une — l'ancienne — aura toutes raisons d'être préférée à l'autre et le sera certainement.

Pour les substances à chaîne hétéro-acyclique compliquée, ce sera, au contraire, le nom nouveau qui prévaudra, et cela avec d'autant plus de chances qu'il risque d'être le seul possible.

Pour les composés de moyenne complexité, le choix entre l'une et l'autre dénominations sera laissé au gré du chimiste qui pourra opter pour l'appellation à laquelle iront ses préférences.

Cette existence de deux règles distinctes de nomenclature entre lesquelles il n'est, pour l'instant, pas possible d'établir un ordre de priorité peut certes prêter à critique mais, il vaut encore mieux, à notre avis, avoir le choix entre deux synonymes pour définir certaines substances que de ne pouvoir attribuer aucun nom à certaines autres. Le fait ne serait pas d'ailleurs sans précédent. Tous nous parlons d'alcool benzylique, d'acide tartrique, de formol... aussi volontiers, sinon plus, que de phène-méthylol, de butane-diol-diolique et de méthanal.

Une objection plus sérieuse peut être faite à notre projet de nomenclature des chaînes hétéro-acycliques, à savoir que la désignation classique de certaines « fonctions » n'y est aucunement conservée; on est en droit de considérer ce fait comme regrettable.

Conserver ces dénominations classiques eût été rester sous le joug des conventions de Genève-Liège et l'on ne pouvait, dès lors, s'affranchir de leur définition des « chaînes fondamentales ». Nous avons passé outre, persuadé que les noms que nous proposons peuvent, pour peu que nous en prenions l'habitude, devenir aussi « imagés » que ceux dont, jusqu'à présent, nous avons coutume de faire usage.

BIBLIOGRAPHIE

Tous les index bibliographiques qui suivent se rapportent au *Traité de Chimie Organique*, publié sous la Direction Scientifique de V. GRIGNARD, puis de G. DUPONT et R. LOCQUIN (Masson, éditeur). Ils ont trait plus précisément, au chapitre « Nomenclature » figurant au tome I de ce Traité. (page 1073).

Nous ne donnons donc ci-dessous que les pages du dit tome, auquel le lecteur est prié de se reporter.

- (1) p. 1076, 1077, 1082, 1101 et suivantes.
- (2) p. 1101.
- (3) p. 1099.
- (4) p. 1082.
- (5) p. 1084.

N° 155. — Précipitation rythmique de l'iodate de plomb dans la gélatine et interprétation interfaciale des périodicités chimiques de structure; par M^{me} Susanne VEIL.

(30.6.1938.)

Discrimination, à la périodicité, des formes amorphe et cristalline de l'iodate de plomb précipité.

L'étude sur gélatine de la précipitation d'un sel de plomb, nitrate ou acétate, par l'iodate de potassium, conduit à établir une discrimination d'ordre morphologique entre les iodates de plomb amorphe et cristallisé, discernés par Ditte (1). Dans les présents essais, en effet, tandis que le sel amorphe s'est montré rythmiquement précipitable, rien de tel ne s'est manifesté pour le sel cristallisé, la circonstance accusant au moins, pour le phénomène, une dissemblance de conditions à l'égard des deux formes.

Des préparations offrant une coexistence des deux iodates de plomb, avec stratification de la forme amorphe, sont obtenues, soit par attaque mutuelle sur gélatine du sel de plomb et de l'iodate alcalin, en application de la méthode générale des deux gouttes (2), soit encore par apposition du sel de plomb sur de la gélatine imprégnée d'iodate de potassium. Les anneaux opaques et dénués de toute cristallisation perceptible, que fournit ce dernier processus, sont distribués à la manière des anneaux classiques de Liesegang.

La discrimination morphologique des deux formes d'iodate de plomb, présentement envisagée, est à rapprocher de celle déjà mentionnée (3) à propos de l'iodure mercurique, sel dont la variété rouge seule a été reconnue affecter une répartition striée, à l'exclusion de la variété jaune.

Les uns et les autres résultats suggéreraient une extension, aux périodicités de précipitation, des hypothèses de Vorlander et Ernst (4) et de Flood et Tronstad (5) sur les périodicités de cristallisation : périodicités regardées, par ces auteurs, comme issues du jeu combiné des mouillages respectifs, au sein de la phase liquide, de la phase solide et du verre-support. Dans les périodicités de précipitation, il serait possible de présumer une mise en œuvre de phénomènes interfaciaux, régissant le véhiculage du précipité par son ambiance liquide. Ces phénomènes interfaciaux entreraient en compétition avec ceux qu'engage le contact de cette même ambiance liquide et du gel.

De tels processus de véhiculage seraient encore susceptibles de jouer dans la diffusion pure et simple des électrolytes aqueux au sein des gels, pour fournir, dans le cas des divers solutés, les figures caractéristiques qui ont été observées. Notamment, dans le cas des carbonates alcalins, une interprétation interfaciale générale de toutes périodicités de structure serait susceptible d'ouvrir une voie d'accès pour élucider l'analogie d'aspect des anneaux de cristallisation spontanée de Hofmann (6) et des anneaux de diffusion dans la gélatine (7).

Dans le cas spécial des périodicités de précipitation, la manière de voir laisserait bien présumer le rôle éventuel, non indispensable du gel, ainsi que l'action, tantôt promotrice, tantôt inhibitrice des impuretés, conformément, par exemple, aux observations de Taboury et Echard (8) et à celles de Taboury et Bernuchon (9).

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) DITTE, Thèse, Paris, 1870.
- (2) Suzanne VEIL, *C. R.*, 1984, 198, 1854.
- (3) Suzanne VEIL, *Ibid.*, 1933, 196, 266.
- (4) VORLANDER et ERNST, *Z. Phys. Chem.*, 1919, 93, 521.
- (5) FLOOD et TRONSTAD, *Koll. Z.*, 1934, 68, 638.
- (6) HOFSSASS, *Z. Phys. Chem.*, 1919, 93, 754.
- (7) Suzanne VEIL, *C. R.*, 1933, 196, 109.
- (8) TABOURY et ECHARD, *Bull. Soc. Chim. France* (5), 1934, 1, 1525.
- (9) TABOURY et BERNUCHON, *Ibid.* (5), 1937, 4, 1857.

(Laboratoire de Chimie Générale, Sorbonne.)

N° 156. — Filtres pour l'étude des spectres Raman des liquides et des poudres ; par F. J. TABOURY.

(27.6.1938.)

Les filtres jouent un rôle capital dans un montage Raman, surtout depuis l'apparition de la méthode du double filtre applicable aux corps solides et décrite par Ananthakrishnan. Nous nous sommes proposé d'en compléter la série par l'emploi de solutions plutôt que de verres colorés ; nous avons ainsi réglé :

1° Un filtre isolant la raie 4046 du mercure avec absorption des raies 3650 et 4358 Å ;

2° Un filtre isolant la raie 4358 avec absorption des raies 3650-4046 et 4916 Å ;

3° Un filtre absorbant la raie 4358 Å et transparent pour les longueurs d'onde immédiatement supérieures jusque et au delà 6000 Å ;

4° Un filtre transparent pour les raies 4046 et 4358 mais absorbant la raie 3650 Å.

Dans les montages réalisés avec ces filtres la durée de pose n'a jamais besoin d'être augmentée dans un rapport supérieur à 1,6. Les filtres sont composés avec des substances courantes, sont stables et n'occupent qu'une seule cuve.

La méthode du « double filtre » décrite par Ananthakrishnaa (1) permet d'obtenir dans de bonnes conditions le spectre Raman d'une substance solide transparente dans l'intervalle 4000-5000 Å et se présentant par exemple sous forme de cristaux. Les filtres décrits jusqu'ici ne permettent que l'excitation par la raie de longueur d'onde 4046 Å. L'application de cette méthode nous a conduit à compléter la série des filtres susceptibles d'être utilisés dans un montage Raman et à mettre au point spécialement un couple de filtres pour la raie 4358.

Filtres pour solides.

A. — Rappelons sommairement le principe du procédé. Si l'on réalise, sans précautions spéciales, le spectre Raman d'une poudre cristalline, un voile général couvre le cliché. En effet la lumière de l'arc (raies et fond continu) a été fortement réfléchi par les facettes cristallines et cette partie de la lumière se trouve beaucoup plus intense que la partie diffusée. On obtient, par contre, un bon cliché par l'emploi d'un ensemble de deux filtres complémentaires, placés de telle sorte qu'ils ne permettent qu'à la lumière diffusée de pénétrer dans le spectrographe. Le premier filtre, dit filtre d'*entrée*, se place entre l'arc et la substance. Transparent pour la raie d'excitation il est opaque pour les fréquences immédiatement inférieures. Le second, dit filtre de *sortie*, se place entre la substance et le spectrographe. Il bloque la raie excitatrice et laisse passer aussi facilement que possible la lumière diffusée de plus grande longueur d'onde. Pour obtenir ce résultat, l'absorption du second filtre doit commencer là où celle du premier finit. Les deux filtres sont donc bien complémentaires. Leur point de raccordement doit se trouver aussi près que possible de la raie excitatrice et du côté basse fréquence. Aux environs de ce point, l'absorption de chacun d'eux doit varier très vite.

Les filtres proposés par Ananthakrishnan permettent d'utiliser ainsi la raie 4046 du mercure; ce sont des solutions.

Les concentrations et les épaisseurs qui nous ont donné de bons résultats avec des cristaux de dimensions moyennes de l'ordre du mm. sont les suivantes :

(I) Entrée $e = 2$ cm.	{	Tétrachlorure de carbone.....	1000 cm ³
		Iode.....	2,5 g.
(II) Sortie $e = 1$ cm.	{	Eau	1000 cm ³
		Nitrite de soude.....	100 g.

L'usage de ces filtres nécessite un léger allongement de la durée d'exposition. Le coefficient de pose est de l'ordre de 1,3 d'après des mesures faites avec des liquides.

B. — Mais, avec des substances instables à la lumière, il est important de réduire, dans la mesure du possible, leur décomposition qui se manifeste souvent par une forte opacité. Or, le filtre d'entrée précédent a l'inconvénient de laisser passer la raie 3650 du mercure et ses voisines auxquelles il faut attribuer la majorité de l'action destructive du rayonnement. Nous avons pu réduire au 1/10 la vitesse de mise en liberté d'iode dans des corps iodés en remplaçant le filtre d'entrée par le suivant avec un coefficient de pose du même ordre soit 1,3 :

(III) Entrée $e = 2$ cm.	{	Tétrachlorure de carbone.....	1000 cm ³
		Iode.....	2,5 g.
		Aldéhyde salicylique solution à 10/1000 en volume dans C.Cl ₄	25 cm ³

Ce filtre a en outre l'avantage, en absorbant la raie 3650, de supprimer le spectre Raman qu'elle pourrait fournir et dont les raies de fréquences élevées peuvent chevaucher sur le spectre de

la raie 4046. Il forme donc un filtre « passe bande ». Sa stabilité est bonne. Il peut servir au moins 50 heures.

On peut remplacer avec un coefficient de pose un peu moins bon la quantité précédente d'aldéhyde salicylique :

Soit par : Nitrobenzène	solution à 50/1000 en vol...	17 cm ³
Soit par : Orthonitrophénol	solution à 1/1000 en vol...	20 cm ³

C. — Dans de nombreux cas, on a intérêt à exciter un spectre Raman par la raie 4358, soit que l'on ait à rechercher simplement les fréquences Raman masquées par certaines raies du mercure avec l'excitation de 4046 ; soit que l'on opère avec des substances très instables et décomposées déjà par les radiations de longueur d'onde 4046 Å.

Ce problème a déjà reçu une solution dans le couple de filtres proposé par MM. Canals et Peyrot (2). Applicable aux substances se présentant en gros cristaux, ces filtres se préparent par concentration du filtre II et dilution du filtre I.

L'ensemble des deux filtres suivants nous a donné de bons résultats avec des cristaux de l'ordre du mm. et un coefficient de pose inférieur à 1,6 :

(IV) Entrée $e = 2$ cm.	Eau	1000 cm ³
	Nitrite de soude	100 g.
	Eosine, solution aqueuse à 1/1000	40 cm ³
(V) Sortie $e = 1$ cm.	Eau	1000 cm ³
	Solution de réserve	50 cm ³
Solution de réserve	Eau	300 cm ³
	Sonde normale	1 cm ³
	Para-nitrophénol	1 g.

Leur stabilité est excellente et leur durée de service supérieure à 25 heures.

D. Remarques sur les conditions d'emploi.

a) Les systèmes de filtres, tels qu'ils sont décrits ici, ont une efficacité suffisante pour les substances organiques cristallisées en éléments de l'ordre du mm. Si les cristaux sont plus fins, 1/2 mm. par exemple, il suffit de doubler la concentration du filtre d'entrée respectivement, en *iode* ou en *éosine*. Dans ce cas, le coefficient de pose est un peu augmenté. Il y a donc intérêt à travailler avec des cristaux aussi gros que possible.

On évitera la présence de petite quantité de cristaux pulvérisés car cette poudre enrobe les gros et les rend opaques.

b) Lorsque l'on est obligé d'opérer sur de petits cristaux on les rendra pratiquement assez transparents en les mouillant seulement avec leur solution saturée dans un solvant convenable. On utilisera aussi peu de solution que possible de façon à éviter les raies accessoires du solvant, et les raies éventuelles spéciales à la solution.

c) Si l'on utilise une substance fournissant difficilement son spectre Raman le filtre d'entrée à concentration double devra être utilisé.

d) Signalons enfin une cause d'insuccès particulière aux corps solides. L'état pulvérulent peut masquer une coloration très préjudiciable à l'obtention des spectres Raman. Dans ce cas les poudres fournissent en effet un liquide jaune ou brun très absorbant dans la région 4000-5000 Å lorsqu'elles sont fondues ou mises en solution.

Si la couleur ne leur est pas propre, il est en général possible de les décolorer par un traitement au charbon activé. On commence à mettre la poudre cristalline en solution dans du tétrachlorure de carbone par exemple. On ajoute un peu de charbon végétal activé en grains et on laisse au contact de 6 à 12 heures. Le charbon retenant un peu de solution, on évite une perte de matière active en opérant en solution diluée. La filtration sur papier laisse en général passer du charbon, il est donc préférable d'opérer sur collodion. Pour cela on imprègne un filtre à plis ordinaire avec du collodion de consistance moyenne (et sans huile de ricin) on sèche à fond dans un courant d'air et l'on mouille avant de filtrer avec du tétrachlorure de carbone pendant 5 minutes. La filtration durant de 6 à 12 heures on prévient l'évaporation sur le filtre en couvrant celui-ci. On évapore ensuite lentement le liquide clair filtré.

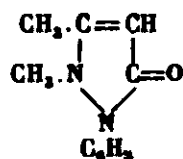
B. Exemple d'application.

A titre d'exemple voici les résultats obtenus sur des cristaux d'antipyrine commerciale dont les dimensions étaient voisines de 1 mm.

L'installation comprenait un arc à mercure alimenté en alternatif et consommant 500 watts, un condenseur de grande ouverture en

Diméthyl-2.3-phényl-1-isopyrazolone

Antipyrine



Fréquence	Intensité	Excitation			
			1179	0,5	(k -)
			1192	1	(k - e)
			1235	3	(k - e) diffuse
			1272	2	(k - e)
			1296	1	(k -)
			1310	4	(k - e)
			1328	8	(k - e)
			1382	3	(k - e)
			1404	3	(k - e)
			1423	2	(k - e)
			1452	1	(k - e)
			1493	1	(k - e)
			1532	1	(k - e)
			1581	1	(k - e)
			1593	10	(k - e)
			1638	10	(k - e)
			2915	2	(e)
			2934	4	(e)
			2971	1	(e)
			3001	3	(e)
			3023	1	(e)
			3043	0,5	(e)
			3078	7	(e)
			3095	4	(e)
306	1	(k -)			
399	3	(k - e)			
611	1	(k - e)			
621	1	(k -)			
640	1	(k - o)			
704	1	(k -)			
730	1	(k - e)			
740	2	(k - e)			
793	1	(e)			
864	3	(k - e)			
923	1	(k -)			
991	2	(k - e)			
1009	5	(k - e)			
1029	2	(k - e)			
1058	3	(k - e)			
1086	2	(k - e)			
1092	0,5	(k -)			
1106	2	(k - e)			
1126	0,5	(k -)			
1143	1	(k - e)			
1158	0,5	(k - e)			

verre formé d'une lentille à surfaces asphériques et un spectrographe Haet petit modèle ouvert à f (8) et de dispersion voisine de 15 Å/mm. vers 4000 Å.

Les clichés sont pris sur plaque superfulgur Guillemot avec une fente de largeur spectrale voisine de 4 unités Raman et avec des durées de pose de 7 et de 14 heures. Les raies de haute fréquence n'ont été obtenues qu'avec une seule excitation, les plaques n'étant pas orthochromatiques.

Filtres pour liquides.

A. — Les filtres décrits jusqu'ici sont spécialement adaptés au cas des corps solides. On peut évidemment les utiliser avec des liquides troubles. Mais avec des liquides clairs, dans chaque couple, seul le filtre d'entrée est nécessaire.

Les filtres I et III fournissent ainsi un spectre Raman excité exclusivement par la raie 4046 Å. Le système de raies Raman de fréquences voisines de 3000 se place dans une région sensible et peu encombrée de la plaque.

B. — Le filtre IV est un filtre classique au nitrite de sodium, légèrement modifié. Il présente une forte absorption pour la raie 4916 du mercure et ses voisines. Il permet donc d'obtenir, sur une plaque orthochromatique très sensible (plaque super S. E. de Lumière), en une seule pose, le spectre complet d'une substance excitée par la 4358 suivant une méthode analogue à celle indiquée par M. Sannier (3).

En général il est recommandé d'ajouter un peu d'éosine au filtre classique à nitrite de sodium. On supprime ainsi la totalité du fond continu émis par la lampe et qui est très gênant à partir d'une certaine durée de pose. Il ne reste que le fond continu de fluorescence plus ou moins important suivant les corps et leurs modes de préparations.

C. — Les liquides instables que l'on veut insoler avec les raies de longueur d'onde 4046 et 4358 Å nécessitent l'usage d'un filtre absorbant la raie 3650 Å. La partie active du filtre III est suffisante avec un coefficient de pose de l'ordre de 1 :

(VI) Entrée $e = 2$ cm.	{	C Cl ₄	1000 cm ²
		Aldéhyde salicylique S 10/1000 dans C Cl ₄	25 cm ²

Un filtre au nitrite de sodium dilué donne aussi d'assez bons résultats :

(VII) Entrée $s = 2$ cm.	{	Eau.....	1000 cm ²
		Nitrite de Sodium.....	4 g.

Les derniers filtres sont opaques à la lumière de Wood. Cette propriété permet un excellent moyen de réglage et de vérification en se servant comme détecteur d'une solution alcaline de fluorescence par exemple.

Les solutions forment des filtres bien plus efficaces et plus maniables que les verres colorés. Il est beaucoup plus facile de les adapter à tel ou tel cas particulier par addition ou soustraction d'un constituant ou encore par variation des concentrations des

substances actives. C'est pourquoi, il est recommandé de les préparer au moment de l'emploi par dilution et mélange, en proportions convenables, de solutions de réserve plus concentrées.

Pour la réalisation des filtres décrits plus haut nous nous sommes attaché à satisfaire aux quatre conditions suivantes :

1° *Faible coefficient de pose* : par l'emploi de substances dont les courbes d'absorption varient très vite et présentent par conséquent l'aspect d'une « falaise » dans la région désirée ;

2° *Emploi d'une seule cuve par filtre*, ce qui nécessite le choix de substances inactives les unes sur les autres ;

3° *Grande stabilité à la lumière* ;

4° *Emploi d'un solvant incombustible et de substances actives d'usage courant.*

Le réglage de ces filtres nous a enfin été beaucoup facilité par l'emploi d'un liquide particulièrement sensible au point de vue de l'effet Raman : l'Alloocimène aimablement mis à notre disposition par M. le Professeur Dupont.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. ANANTHAKRISHNAN, *Current Science* (5), 1936, p. 131-132.

(2) CANALS et P. PEVROT, X^e Congrès International de Chimie, Rome, mai 1938. Section I.

(3) C. SANNIÉ, L. AMY et V. PORBSKY, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1936, p. 2018.

Laboratoire de Chimie minérale.
(Faculté des Sciences de Poitiers.)

N° 157. — Dosage conductimétrique des orthophosphates solubles; par André CHRÉTIEN et Jean KRAFT.

(1.7.1938.)

L'acétate d'uranyle précipite les o-phosphates monoacides, et biacides, à l'état d'o-phosphate neutre double PO_4MUO_3 ($\text{M}=\text{Na}$ ou K), pratiquement insoluble, par une réaction rapide et complète.

La courbe des résistances électriques, correspondant à cette réaction, est formée de deux branches pratiquement rectilignes présentant une cassure, qui marque la fin de la précipitation, indépendante de la dilution et bien déterminée.

Une quantité de PO_4 de 70 mg. peut être dosée par la méthode conductimétrique en 30 minutes avec une précision de 1 pour 300.

Ce dosage rappelle la méthode dite de Pincus, mais il substitue à un essai à la touche, toujours imprécis, une mesure physique classique pour déterminer la fin de la précipitation du phosphate.

Orthophosphates monoacides.

L'addition d'une solution d'acétate d'uranyle à une solution d'o-phosphate monoacide de sodium, ou de potassium, produit un

précipité d'o-phosphate neutre double PO_4NaUO_2 , ou PO_4KUO_2 , hydraté, pratiquement insoluble. La courbe des résistances électriques correspondante est toujours formée de deux branches pratiquement rectilignes, dont le point d'intersection, bien déterminé, marque la fin de la précipitation du phosphate. [A. Chrétien et J. Kraft] (1).

Les nombres suivants, qui se rapportent à l'o-phosphate disodique, montrent que la cassure est fixe pour une quantité donnée de phosphate, compté en PO_4 , quand la dilution varie entre de larges limites. Les nombres groupés dans la troisième colonne représentent les volumes de réactif proportionnels à la masse de phosphate utilisé. Ils correspondraient à une cassure absolument indépendante de la dilution :

Mg. PO_4 p. 100 g. H_2O	Vol. d'acétate d'uranyle (cm^3)	
	Trouvé	Calculé
154,8	21,2	21,1
103,2	14,1	14,1
77,4	10,7	10,7
51,6	7,0	7,0
25,8	3,5	3,5
12,9	1,8	1,8

La précipitation par l'acétate d'uranyle des o-phosphates monoacides de sodium ou de potassium présente les caractères nécessaires pour permettre un bon dosage conductimétrique : formation d'un précipité pratiquement insoluble, réaction rapide et totale, courbe de résistance à cassure fixe et bien déterminée. Les précautions d'usage sont à prendre, en particulier une bonne agitation est indispensable, et l'établissement de l'équilibre doit être vérifié avant une nouvelle addition de réactif.

Il est bon d'ajouter à la solution de phosphate une petite quantité de chlorure de sodium ($1/2 \text{ cm}^3$ d'une solution à 5 0/0). Cette addition atténue les variations de résistance au cours de la réaction, ce qui facilite les mesures en ramenant les résistances dans l'intervalle le plus convenable pour l'appareil utilisé. De plus, l'équilibre paraît s'établir plus rapidement.

Partant de là, nous avons mis au point une méthode de dosage conductimétrique des o-phosphates solubles, basée sur la précipitation d'un phosphate double neutre renfermant 1 groupement UO_2 pour 1 groupement PO_4 . Le mode opératoire suit les prescriptions indiquées par Dutoit (2) dans son mémoire classique sur la volumétrie physico-chimique. Le réactif est une solution titrée d'acétate d'uranyle de 30 à 35 g. par litre.

Le titre de ce réactif est déterminé par conductimétrie à l'aide d'une solution d'o-phosphate disodique titrée en PO_4 par dosage gravimétrique. On obtient ainsi un facteur qui donne la quantité de PO_4 en mg. correspondant à 1 cm^3 de solution d'uranyle utilisée comme réactif. Le titre du réactif est ainsi déterminé par rapport à la méthode.

Remarque. — On pourrait déterminer le titre du réactif d'une manière absolue. La quantité de phosphate, comptée en PO_4 , présente dans le produit analysé, s'obtiendrait alors en multipliant le

volume d'acétate d'uranyle correspondant à la cassure par le titre de cette solution et en divisant ce produit par 2,84, valeur théorique du rapport $\frac{1 \text{ UO}_2}{1 \text{ PO}_4}$. Il est plus avantageux et plus simple d'utiliser un titre relatif.

Orthophosphates biacides.

Les phénomènes sont analogues à ceux que présentent les o-phosphates monoacides, mais la cassure est légèrement déplacée vers les abscisses croissantes. Il en résulte des résultats en PO_4 trop élevés.

Cette cause d'erreur ne se rencontre pas avec les o-phosphates monoacides, or les réactions données par les deux espèces de sels ne diffèrent que par la présence (o-phosphates monoacides) ou l'absence (o-phosphates biacides) d'acétate alcalin. On a, en effet, par exemple, avec les sels de sodium :



D'où l'idée d'attribuer à l'absence d'acétate l'erreur par excès observée avec les o-phosphates biacides. De fait, l'addition de petites quantités d'acétate de sodium aux solutions de phosphates biacides permet des dosages conductimétriques exacts, comme le montrent les nombres suivants relatifs au phosphate monosodique :

PO_4 mg. p. 100 g. H_2O	Volume d'acétate d'uranyle		PO_4 trouvé (mg.)	
	Sans acétate	Avec acétate	Sans acétate	Avec acétate
27,7	4,00	3,80	29,2	27,8
83,4	7,88	7,81	87,4	83,0
111,2	15,8	15,1	115,3	111,0

Des résultats analogues s'obtiennent encore avec les o-phosphates monopotassique ou monocalcique.

On opère toujours en présence de 0,5 à 1 cm^3 d'une solution d'acétate de sodium à 5 0/0.

Remarques. — 1° L'allure de la courbe reste la même en présence ou non d'acétate de sodium. Il est donc probable que le déplacement de la cassure, en l'absence d'acétate de sodium, vers les abscisses croissantes, est dû à une légère adsorption de l'acétate par le précipité de phosphate double neutre, qui est plus ou moins gélatineux.

2° Comme dans la plupart des dosages conductimétriques avec précipitation, le début de la courbe n'est pas linéaire. Ce fait ne se répercute pas sur le résultat du dosage.

Indications générales.

Nos essais de dosage conductimétrique des o-phosphates solubles portent sur des masses variant de 10 à 140 mg. PO_4 p. 100 g. H_2O .

Les volumes de réactif nécessaire sont compris entre 3 et 20 cm³. La burette utilisée est graduée au 1/20 cm³, on apprécie facilement le 1/40. Chaque addition de réactif est, suivant les cas, 1, 0,5 ou 0,25 cm³. La précipitation est généralement terminée en 1 et 2 minutes, sauf dans le cas du phosphate monocalcique où l'équilibre met 3 à 5 minutes pour s'établir, alors que pour les phosphates de sodium ou de potassium l'équilibre est atteint d'une manière pratiquement instantanée. La durée moyenne d'un bon dosage est de 30 minutes; elle ne dépasse jamais 45 minutes.

L'erreur absolue maximum commise sur l'abscisse de la cassure est de 1/20 cm³. Elle est pratiquement indépendante de la dilution. Ainsi, si l'on part de 70 mg. de PO₄ (quantité utilisée en général), il lui correspond un volume de 10,0 cm³ de réactif, et l'erreur commise sur le dosage est environ de 1/300.

La solubilité dans l'eau de l'acétate d'uranyle n'est pas très élevée au voisinage de la température ordinaire : 7,73 g. 0/0 à 17°. Afin de conserver une valeur convenable pour le rapport de la concentration du phosphate à celle du réactif, il est nécessaire d'utiliser une solution de phosphate diluée. On se trouve dans les conditions les plus favorables en prenant une concentration de phosphate allant de 50 à 90 mg. PO₄ p. 100 g. H₂O.

La cassure est, comme on le sait, d'autant mieux déterminée que l'angle qui lui correspond est plus aigu. L'inclinaison de la branche de courbe relative à l'addition d'un excès d'acétate d'uranyle varie beaucoup, toutes autres choses maintenues fixes, avec la concentration de l'acétate de sodium. L'angle des deux droites croît quand cette concentration augmente.

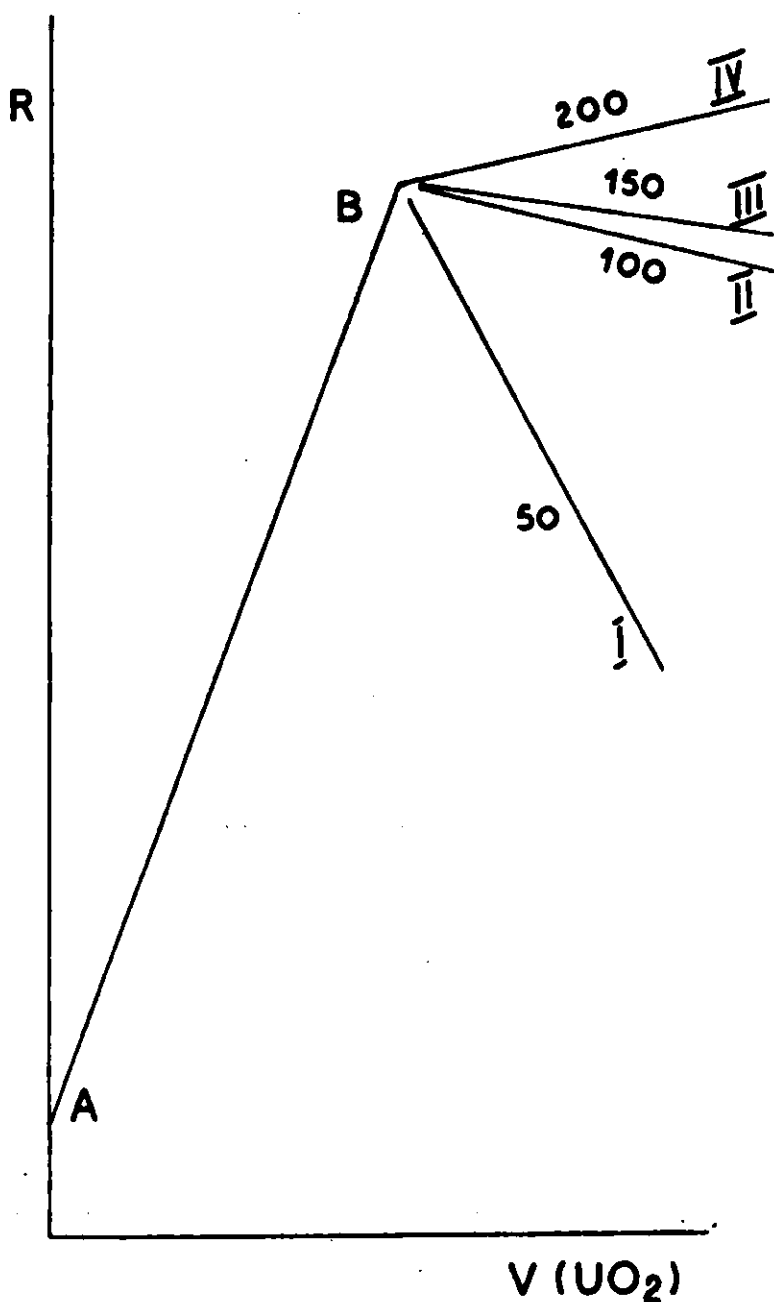
Il existe, par suite, un domaine de concentration optimum pour l'acétate. Ainsi, la quantité la plus favorable d'acétate de sodium est, en moyenne, de 25 mg. p. 100 cm³ de solution.

La figure ci-contre rassemble quelques courbes relatives au titrage conductimétrique d'une même quantité d'o-phosphate (40,1 mg. PO₄ dans un volume de 125 cm³) en présence d'une quantité variable d'acétate de sodium : 50 mg. courbe I, 100 mg. courbe II, 150 mg. courbe III, 200 mg. courbe IV. (On a superposé les différentes branches de courbe relatives à la précipitation et fait coïncider les points d'intersection des deux branches, aussi les axes ne peuvent comporter aucune graduation).

Le dosage que nous venons de décrire rappelle la méthode volumétrique connue sous le nom de Pincus, mais ici la fin de la précipitation du phosphate est décelée par voie physique au lieu d'être perçue par un essai à la touche par l'usage du ferrocyanure de potassium.

La méthode, dite de Pincus (3) qui a été signalée antérieurement par Lecomte, 1849, (4) est rapide si on la compare aux dosages gravimétriques des o-phosphates. Elle a fait l'objet dans les dernières années d'une étude importante en vue d'améliorer sa précision [Lematte et Delacroix] (5). Cependant les inconvénients d'un essai à la touche subsistent et, pour les fortes dilutions, l'erreur relative devient considérable. Ainsi, lorsque la quantité de phosphate,

comptée en PO_4 , tombe au-dessous de 100 mg., l'erreur relative s'élève à 2 ou même 4 0/0. C'est pourquoi les auteurs se sont souvent efforcés de chercher à supprimer l'essai à la touche. Ainsi, Anatasin et Velculescu (6) utilisent des mesures potentiométriques,



et la fin de la précipitation est marquée par une chute du potentiel. Palmqvist (7) modifie la méthode de manière à obtenir un précipité cristallin, ce qui permet une séparation facile de ce produit, et, par suite, un dosage précis. Cet auteur indique trois variantes du dosage : pesée directe du sel $\text{PO}_4\text{NH}_4\text{UO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — calcination de ce sel et pesée à l'état de pyrophosphate d'uranyle — dosage par manganimétrie de l'uranium après réduction en solution sulfurique. Le dosage conductimétrique, que nous venons de décrire, nous paraît présenter sur ces méthodes modernes l'avantage d'une très

grande simplicité et d'une rapidité appréciable tout en ne laissant rien à désirer quant à la précision.

Remarque. — Le dosage conductimétrique des o-phosphates n'est pas possible si le réactif précipitant est le nitrate d'uranyle. La courbe des résistances présente encore une cassure, mais l'abscisse de cette cassure varie avec la dilution et elle ne correspond à aucun composé défini. Ce fait peut s'expliquer par une question d'acidité. Dans un cas (acétate d'uranyle), la réaction produit de l'acide acétique, acide faible; dans l'autre (nitrate d'uranyle), il se fait de l'acide nitrique, acide fort, susceptible de dissoudre les o-phosphates d'uranyle doubles neutres.

Contrairement à ce qui est fait généralement, il importe donc de distinguer l'acétate d'uranyle du nitrate, quant à la précipitation des o-phosphates solubles, puisque les phénomènes peuvent être notablement modifiés si l'on change la nature du sel d'uranyle. Ainsi, pour ne citer qu'un autre exemple : c'est le sel monoacide $\text{PO}_4\text{H}_2\text{UO}_2$, qui se forme par action du nitrate d'uranyle sur l'o-phosphate monosodique [Lienau] (8), alors que, comme nous l'avons montré (1), l'acétate d'uranyle donne le sel neutre double PO_4NaUO_2 .

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. CHRÉTIAN et J. KRAFT, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1938, 5, 872.
- (2) P. DUTOIT, *J. Chim. Phys.*, 1910, 8,
- (3) G. PINCUS, *J. Prakt. Chem.*; 1859. 76, 104. *
- (4) LECOMTE, *C. R.*, 1849, 29, 55.
- (5) LEMATTE et DELACROIX, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1924, 6, 521.
- (6) A. ANATASIU et J. VELCULESCU, *Z. Anal. Chem.*, 1935, 102, 344.
- (7) S. PALMQVIST, *Kungl. Fysiografiska Sällskapets I Lund Förhandlingar*. Bd. 6. Nr. 7.
- (8) H. LIENAU, *Inaugural Dissertation*. Berlin, Leipzig, 1898.

(Faculté des Sciences de Strasbourg. Institut de Chimie.
Laboratoire de Chimie minérale.)

N° 158. — Étude des cétooses. I. Structure de l' α -l-sorbose; par M^{me} Yvonne KHOUVINE et M. Georges ARRAGON.

(1.7.1938.)

1° Nous avons préparé le tétraacétyl- α -l-sorbose, le pentaacétyl- α -l-sorbose, le pentaacétyl-céto-sorbose, le tétraacétyl- α -l-méthylsorbose, les tétraméthyl-méthylsorbosides α et β et les tétraméthylsorbooses α et β .

2° Nous avons montré que l'oxydation nitrique des tétraméthyl-méthylsorbosides α et β et des tétraméthylsorbooses α et β donne de l'acide d-diméthoxysuccinique et de l'acide xylotriméthoxyglutrique. Le sorbose et ses dérivés α et β ont donc une structure pyranique.

3° Nous avons montré que le tétraacétyl- α -l-sorbose et l' α -l-méthylsorbose donnent le même tétraacétyl- α -l-méthylsorboside et qu'on

peut partir directement de l' α -*l*-méthylsorboside pour appliquer au sorbose les méthodes de Haworth.

4° Le spectre Raman de l' α -*l*-sorbose en solution et celui de ses dérivés tétra et pentaméthylés α et β n'ont pas de raies dues à des liaisons C=O. Le spectre dans l'ultra-violet du pentaacétyl-céto-sorbose a une bande vers 2800 Å.

Nous avons entrepris l'étude de la structure de l' α -*l*-sorbose, de l' α -*d*-tagatose, des α -glucoheptuloses, du perséulose et du manno-cétoheptose. Dans ce premier mémoire, nous donnons les résultats que nous avons obtenus avec l' α -*l*-sorbose (1).

Structure de l' α -l-sorbose.

Quand nous avons commencé ce travail, voici plus de 7 ans, la structure de l' α -*l*-sorbose était tout à fait inconnue, car les calculs faits par Hudson n'apportaient aucune preuve de la structure furanique du cycle du *l*-sorbose. C'est pourquoi, nous avons voulu appliquer au sorbose les méthodes de Haworth qui conduisent à des produits standards, aux constantes soigneusement déterminées. Il nous fallait seulement pour mener à bien cette étude, une quantité suffisante de sorbose. Au début, nous avons extrait le sorbitol des baies de *Sorbus aucuparia*, en passant, comme Vincent et Delachanal, par l'intermédiaire de l'acétal benzoïque, et nous avons oxydé ce sorbitol, selon la méthode de G. Bertrand, par l'*Acetobacter xylinum*. Nous avons ainsi préparé quelques centaines de grammes de sorbose. Puis nous avons acheté le sorbitol sous le nom de Sionon, produit de régime pour diabétiques, puis enfin nous avons acheté le *l*-sorbose lui-même, matière première dans la synthèse industrielle de l'acide ascorbique. Notre travail a été grandement facilité par ces achats. D'ailleurs, depuis que le sorbose est un produit commercial, les études de sa structures sont devenues très nombreuses, et l'on a vu Arragon, Schlubach, Cramer publier presque simultanément. On peut dire que, maintenant, la structure du sorbose et celle d'un grand nombre de ses dérivés sont bien connues, et que le *l*-sorbose tout comme le fructose, est un ose pyranique qui donne des dérivés pyraniques ou furaniques et un pentaacétate en chaîne linéaire.

Le *l*-sorbose cristallisé peut être lui-même considéré comme un sorbopyranose de forme α , d'après le sens de sa faible mutarotation dans l'eau. Il semble bien, en effet, qu'on ne puisse plus dire que le sorbose n'a pas de mutarotation. Riiber, dès 1932, a dit que le sorbose avait une faible mutarotation; Pigman et Isbell l'ont dit également il y a quelques mois. Nous aussi, nous avons constaté une légère mutarotation. Bien que faible, cette mutarotation dé-

(1) L'étude de la structure de l' α -*l*-sorbose a fait l'objet de la thèse de doctorat ès-sciences de Georges Arragon, imprimée à Paris, en février 1938. On y trouvera tous les détails des méthodes, des techniques et la description des appareils que nous avons employés.

passé de beaucoup les limites d'erreurs de lecture de notre polarimètre ($\pm 0^{\circ},02$). Elle dure aussi assez longtemps pour que la visibilité soit bonne, même avec des solutions concentrées, ainsi que le montrent les chiffres ci-dessous :

Temps	Lecture
3'	336° 33
4'	— 31
6'	— 33
9'	— 40
10'	— 44
13'	— 47
15'	— 50
20'	— 52
27'	— 55
30'	— 56
60'	— 56
24 heures	336° 56

Sorbose commercial non recristallisé.

$p = 4$ g. 003.

$p = 50$ cm² OH₂, $l = 8$

$[\alpha]_{578}^{20}$ initial = $-45^{\circ},14$

$[\alpha]_{578}^{20}$ final = $-44^{\circ},66$

Temps	Lecture
4'	342° 85
6'	— 86
9'	— 91
15'	— 92
20'	343° 00
25'	— —
30'	— 01
90'	— 00

Sorbose commercial recristallisé deux fois dans CH₃OH.

P. F. = $+175^{\circ}$.

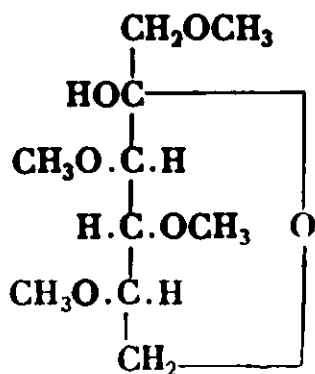
$p = 1$ g. 436, $p = 15$ cm² d'eau bidistillée, $l = 4$.

$[\alpha]_{578}^{20}$ initial = $-44^{\circ},86$

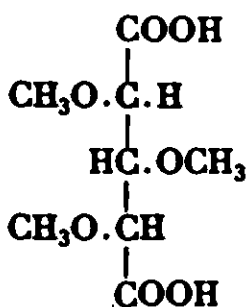
$[\alpha]_{578}^{20}$ final = $-44^{\circ},40$

Nous avons appliqué à cet α -l-sorbose de point de fusion au bloc Maquenne $+175^{\circ}$ et de pouvoir rotatoire $[\alpha]_{578}^{20} = +44^{\circ},40$, les méthodes d'acétylation, de méthylation et d'oxydation d'Irvine et de Haworth. Nous en rappellerons brièvement le principe : pour empêcher tout glissement du pont d'oxygène, on bloque toutes les fonctions OH par des groupes acétyles, à l'exception de la fonction réductrice; on méthyle ensuite cette fonction réductrice, puis on remplace les groupes acétyles par des groupes méthyles. Le tétraméthyl-méthylsosse ainsi obtenu est alors transformé en osse réducteur tétraméthylé. L'oxydation nitrique conduit enfin à des diacides qu'on identifie par leur diméthylamides. La rupture de la chaîne se faisant à la fois au-dessus et au-dessous du carbone réducteur, on obtient avec un osse pyranique un éther diméthylque d'un acide dioxy-succinique et un éther triméthylque d'un acide trioxy-glutarique. Avec un osse furanique, on n'obtient qu'un acide succinique.

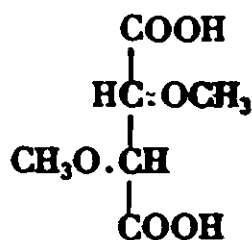
Ainsi l' α -l-sorbopyranose tétraméthylé donnerait :



Tétraméthyl- α -l-sorbopyranose.

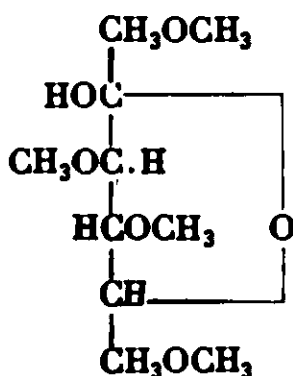
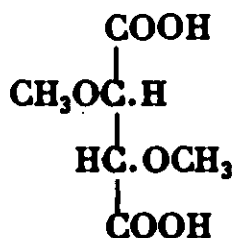


Acide xilo-triméthoxy-glutarique.



Acide 4-diméthoxy-succinique.

et l' α -l-sorbofuranose tétraméthylé donnerait :

Tétraméthyl- α -l-sorbofuranose.

Acide l-diméthoxysuccinique.

Comme nous n'avons obtenu par les méthodes de Haworth que les diméthylamides des acides α -diméthoxysuccinique et triméthoxyglutarique, l' α -l-sorbose est un α -l-sorbopyranose.

Les techniques qui nous ont servi sont les techniques générales d'acétylation et de méthylation des sucres, adaptées au sorbose afin d'obtenir les meilleurs rendements possibles.

Nous avons acétylé par l'anhydride acétique en présence de pyridine, de chlorure de zinc, d'acétate de sodium, d'acide sulfurique ou d'acide phosphorique. Nous avons méthylé par la méthode de Fischer (méthanol chlorhydrique), par la méthode de Purdie et Irvine ($\text{CH}_3\text{I}-\text{Ag}_2\text{O}$) et par celle de Haworth ($\text{SO}_4[\text{CH}_3]_2-\text{HONa}$). Les techniques d'oxydation par l'acide nitrique concentré ont dû être étudiées très soigneusement, car elles ne nous ont longtemps donné que de l'acide succinique, comme à Whistler et à Hixon. Si on opère cependant d'une manière rapide et brutale elles conduisent aussi à l'acide glutarique.

Pour mener à bien l'étude de la structure de l' α -l-sorbose, nous avons d'abord préparé la série des corps indispensables dans la méthode de Haworth : tétraacétyl- α -l-sorbose, tétraacétyl- α -l-méthylsorbose, tétraméthyl- α -l-méthylsorbose et tétraméthyl- α -l-sorbose. Nous avons en outre préparé le pentaacétyl- α -l-sorbose, le pentaacétyl-céto-sorbose, l' α -l-méthylsorbose de Fischer et les dérivés tétra et pentaméthylés de forme β . Nous avons montré de plus que la méthylation de l' α ou du β -tétraméthyl-l-sorbose par le sulfate de méthyle en milieu très alcalin donne toujours le tétraméthyl- β -l-méthylsorbose et qu'on peut ainsi passer de la forme α à la forme β des dérivés pentaméthylés. Nous avons également vu que la méthylation de Fischer du tétraméthyl- α -l-sorbose, du pentaacétyl- α -l-sorbose et du céto-pentaacétate conduit toujours à l' α -l-méthylsorbose. Il y a par conséquent, désacétylation et méthylation simultanées en même temps que changement de structure du céto-pentaacétate. Enfin, comme le tétraacétyl- α -l-méthylsorbose s'obtient à partir du tétraacétyl- α -l-sorbose ou de l' α -l-méthylsorbose, il suffit, pour appliquer la méthode de Haworth à la connaissance de la structure de l' α -l-sorbose, de préparer l' α -l-méthylsorbose et le tétraméthyl- α -l-méthylsorbose et d'oxyder ce dernier qui donne en effet les mêmes diacides que le tétraméthyl- α -l-sorbose.

Par acétylation directe du sorbose, nous n'avons pas pu faire cristalliser de dérivés β . Pour les obtenir, Schlubach et Graefe ont montré qu'il faut passer par l'intermédiaire de l'acétochlorosorbose, ce qui prouve une fois de plus l'analogie du sorbose avec les autres oses.

Il nous a paru indispensable de compléter cette étude chimique de l' α -l-sorbose et de ses dérivés par l'étude de leurs spectres Raman et de leurs spectres dans l'ultra-violet. Le sorbose cristallisé ne donne pas de spectre dans l'ultra-violet, et le spectre Raman du sorbose en solution n'a pas les raies caractéristiques des doubles liaisons C=O. Le tétraacétyl- α -l-sorbose et le pentaacétyl- α -l-sorbose n'absorbent pas dans l'ultra-violet, tandis que le céto-pentaacétate donne la bande des liaisons cétoniques vers 2.800 Å. Les spectres Raman de tous les dérivés méthylés que nous avons obtenus n'ont pas, eux non plus, de raies dues à des liaisons cétoniques. Sauf, pour le cétopentaacétate, l'étude des spectres laisse donc croire à la structure cyclique du sorbose et de ses dérivés. Il nous manque encore les dérivés furaniques du sorbose pour savoir, par exemple, si l'étude des spectres nous permettrait de distinguer un pentaméthylsorbopyranose d'un pentaméthylsorbofuranose.

La structure cyclique du sorbose semble d'ailleurs très stable dès que la fonction réductrice est méthylée. En revanche, la structure du sorbose lui-même se laisse facilement modifier; il suffit que la température s'élève de 10° pendant l'acétylation pour obtenir non plus le tétraacétyl- α -l-sorbose, mais le cétopentaacétate, et l'on sait aussi par les travaux de Reichstein et de Ohle, que le pont d'oxygène glisse pendant l'acétonisation et qu'on obtient des composés acétoniques, furaniques et pyraniques.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Tétraacétyl- α -l-sorbose. — On dissout 12 g. Cl_2Zn fraîchement fondu dans 800 cm³ d'anhydride acétique et on refroidit à 0°. On introduit peu à peu 30 g. d' α -l-sorbose finement pulvérisé et on agite pendant 4 heures, la température restant toujours à 0°. Onessore rapidement dans une fiole refroidie par de la glace. On retrouve 15 g. de sorbose non acétylé. On hydrolyse l'anhydride acétique en le versant sur 400 g. de glace pilée, on neutralise par un excès de CO_2NaH en poudre et onessore. On lave le précipité par CHCl_3 et on extrait 3 fois la solution avec CHCl_3 . On réunit les solutions chloroformiques. On les sèche sur Cl_2Ca et on les distille dans le vide. On obtient un sirop jaune clair qui cristallise au bout de quelques jours.

Rendement : d'après le dosage du sucre réducteur dans la solution chloroformique, 10 g. de sorbose ont été acétylés, 5 g. de tétraacétyl ont cristallisé.

Après recristallisation dans l'éther, l'acétone ou le benzène, on obtient de petites tablettes de F au bloc Maquenne + 96°,5 et de pouvoir rotatoire $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -21°,5$ (CHCl_3 , $c = 4$, $l = 4$) et $-8°,4$ (CH_3OH , $c = 4$, $l = 4$).

Analyse Acide acétique : 08,6 0/0 (calculé : 08,96 0/0)
 Sucre réducteur : 51,4 0/0 (calculé : 51,7 0/0)

1° 20 g. d'*α*-l-sorbose sont dissous dans 200 cm³ de pyridine sèche et redistillée. On refroidit à 0° et on verse goutte à goutte 200 cm³ d'anhydride acétique en 40' environ, en évitant toute élévation de température. On agite encore 3 h. et on hydrolyse en versant sur de la glace pilée. On neutralise par CO₂NaH et on sépare la couche supérieure de pyridine dans laquelle se trouve 90 à 94 0/0 du sorbose acétylé. On agite la pyridine avec 200 cm³ C₆H₆. On obtient une émulsion qu'on lave 3 fois avec 100 cm³ d'eau additionnée de 5 cm³ SO₄H₂, puis 3 fois avec 50 cm³ OH₂. On sèche C₆H₆ sur Cl₂Ca, on distille dans le vide. On obtient un sirop jaune ou rouge clair qui cristallise assez vite.

Rendement : 20 g. F. = + 101°,5, [α]_D²⁰ = - 22°,5 (CHCl₃, c = 2, l = 4)
 et - 9°,2 (CH₃OH, c = 2, l = 4)

Analyse Acide acétique : 60,6 0/0 (calculé : 66,96 0/0)
 Sucre réducteur : 51,6 0/0 (calculé : 51,7 0/0)

Après recristallisation dans l'éther, le tétraacétyl-*α*-l-sorbose a un F. de + 65-66°. Après élimination de l'éther de cristallisation (1 mol. pour 3) le F. s'élève à + 101°,5.

Pentaacétyl-*α*-l-sorbose. — Dans une cuve polarimétrique on met une solution de 5 g. de tétraacétyl-*α*-l-sorbose dans 50 cm³ d'anhydride acétique. Après addition de 2 gouttes SO₄H₂ concentré, le pouvoir rotatoire dévie instantanément à gauche, puis reste constant. On hydrolyse et on neutralise rapidement, car la solution brunit très vite. On extrait par CHCl₃. On sèche et on distille dans le vide. On obtient un sirop qui se prend en masse.

Rendement : 5 g. Après recristallisation dans CH₃OH,
 F. = + 07°, [α]_D²⁰ = - 52°,4 (CHCl₃, c = 2, l = 4) et - 59°,7 (CH₃OH, c = 2, l = 4)

Analyse Acide acétique : 75,6 0/0 (calculé : 76,92 0/0)
 Sucre réducteur : 45,8 0/0 (calculé : 46,1 0/0)

Si on remplace SO₄H₂ par 5 gouttes PO₄H₃ à 85 0/0, l'acétylation n'est terminée qu'après 24 heures.

Pentaacétyl-céto-sorbose. — 1° On dissout 4 g. Cl₂Zn dans 100 cm³ d'anhydride acétique, on chauffe à 50° et on ajoute en 30' 8 g. de sorbose, sans cesser d'agiter. Après refroidissement, on neutralise et on épuise par CHCl₃. On sèche sur Cl₂Ca et on distille dans le vide. Le sirop obtenu se prend en masse.

Rendement : 12 g. Après recristallisation dans CH₃OH,
 F. = + 90°, [α]_D²⁰ = + 2°,8 (CHCl₃, c = 4, l = 4), et - 14°,1 (CH₃OH, c = 4, l = 4)

Analyse Acide acétique : 75,5 0/0 (calculé : 76,92 0/0)
 Sucre réducteur : 46,0 0/0 (calculé : 46,1 0/0)

La même acétylation faite à 20° donne des rendements de 30 0/0 seulement.

Si on acétyle en présence de pyridine à 30°, on obtient un mélange de tétraacétyl-*α*-l-sorbose et de cétopentaacétate dont il est possible de séparer le cétopentaacétate par cristallisations fractionnées dans CH₃OH ;

2° Dans 100 cm³ d'anhydride acétique contenant 1 g. Cl₂Zn fraîchement fondu, on dissout 10 g. de *tétraacétyl-α-l-sorbose* et on laisse à la température ordinaire pendant 24 heures. Après les traitements habituels, on obtient 10 g. de pentaacétyl-céto-sorbose.

Le pentaacétyl-céto-sorbose peut être réduit catalytiquement en présence de nickel de Raney, à la pression ordinaire, en solution alcoolique. Après distillation de l'alcool et acétylation, on obtient un alcool hexaacétylé qu'on identifie au *d-iditol hexaacétylé* F. = +120°, $[\alpha]_{D}^{20} = -25^{\circ},4$ (CHCl₃, c=2, l=4). G. Bertrand avait indiqué : F. +121-122°, $[\alpha]_D = -25^{\circ},65$ (CHCl₃). Nous n'avons pu faire cristalliser de sorbitol acétylé. Il ne doit d'ailleurs se former qu'en très faibles quantités, le rendement en iditol étant voisin de 90 0/0.

La saponification de tous les dérivés acétylés redonne de l'*α-l-sorbose*.

α-l-Méthylsorboside. — Dans 400 cm³ de CH₃OH sec, on met 20 g. *d'α-l-sorbose* finement pulvérisé. On chauffe au bain-marie jusqu'à ce que l'alcool commence à bouillir. On ajoute alors une quantité suffisante de méthanol chlorydrique sec, pour que la solution renferme 0,3 0/0 ClH gazeux. On agite doucement le ballon et on chauffe encore quelques minutes. Lorsque le sorbose est dissous, la réaction est terminée et 96 0/0 du sucre sont méthylés. On neutralise par CO₃Ag₂, on filtre, on distille l'alcool et on épuise le sirop très épais par 7-800 cm³ d'acétone bouillante. Le sirop se dissout presque entièrement. On décante et on distille l'acétone dans le vide jusqu'à apparition d'un trouble permanent. On laisse alors refroidir et cristalliser, d'abord à la température ordinaire, puis à la glacière.

Rendement : 10 g. puis 4 g. encore, après concentration des eaux-mères.

Après recristallisation dans l'acétone : F. = +118°,5. $[\alpha]_{D}^{20} = -100^{\circ},0$ (CH₃OH, c=2, l=2) et -92°,0 (OH₂, c=2, l=2).

Analyse OCH₃ : 15,9 0/0 (calculé : 15,98 0/0)
Sucre réducteur après hydrolyse, 91,9 0/0 (calculé : 92,7 0/0)

Par hydrolyse de l'*α-l-méthylsorboside*, on retrouve l'*α-l-sorbose*.

Si, pendant la méthylation, on chauffe longtemps, on n'obtient que des sirops réducteurs incristallisables. Il semble qu'on modifie ainsi la structure du sucre.

Tétraacétyl-α-l-méthylsorboalide. — 1° On dissout 10 g. *d'α-l-méthylsorboside* dans 40 cm³ de pyridine sèche. On refroidit à 0° et on verse goutte à goutte, en agitant constamment, 100 cm³ d'anhydride acétique. Après 4 heures, on hydrolyse sur de la glace pilée et on neutralise par CO₃NaH. On essore et on sépare la couche pyridinique qu'on traite par C₆H₆ et qu'on lave à l'eau, comme dans la préparation (2) du *tétraacétyl-α-l-sorbose*. On sèche C₆H₆ sur Cl₂Ca, et on distille dans le vide. Le sirop obtenu se prend rapidement en masse.

Rendement : 12 g., puis 3 g. dans les eaux-mères.

Après recristallisation dans CH_3OH , puis dans l'éther $F. = +88^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -48^\circ,4$ (CH_3OH , $c = 2$, $l = 4$) et $-51^\circ,8$ (CHCl_3 , $c = 2$, $l = 4$).

Analyse acide acétique : 66,4 0/0 (calculé : 66,29 0/0)

$\text{OCH}_3 = 8,4$ 0/0 (calculé : 8,55 0/0).

Sucre après hydrolyse : 50,0 0/0 (calculé : 49,7 0/0)

2° On dissout 25 g. de tétraacétyl- α -l-sorbose dans 100 g. CH_3I , on ajoute 20 g. OAg_2 fraîchement précipité et encore humecté de méthanol sec. On agite 4 heures en chauffant à 40° et on ajoute en plusieurs fois 40 g. OAg_2 et 50 g. CH_3I . On distille l'excès de CH_3I et on fait 3 épuisements avec CH_3OH sec et bouillant. On distille l'alcool dans le vide et on obtient un sirop qu'on méthyle une deuxième fois de la même manière. On a finalement un sirop qui cristallise.

Rendement : 6 g. Après recristallisation dans l'éther $F. = +88^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -48^\circ,4$ (CH_3OH , $c = 2$, $l = 4$).

La saponification du tétraacétyl- α -l-méthylsorboside par le méthylate de sodium à température ordinaire ou, à 0° , par le méthanol saturé de NH_3 gazeux donne l' α -l-méthylsorboside.

Tétraméthyl- α -l-méthylsorboside. — 1° On dissout 25 g. d' α -l-méthylsorboside dans 30 cm^3 d'eau. On ajoute 125 cm^3 CCl_4 et on chauffe à 50° . On alcalinise avec 10 cm^3 de lessive de soude ($d = 1,33$), et on agite énergiquement. On verse ensuite goutte à goutte et simultanément, en 1 h. 30 à 2 heures, 300 cm^3 $\text{SO}_4(\text{CH}_3)_2$ et 280 cm^3 de lessive de soude, sans dépasser 60° et en ayant soin que la réaction soit toujours alcaline. Puis on ajoute un peu de charbon végétal et on chauffe 15-20 minutes à 80° . Après avoir refroidi, on neutralise exactement par SO_4H_2 et on essore. La solution est épuisée 3 fois par C_6H_6 . On sèche C_6H_6 sur Cl_2Ca et on le distille dans le vide. On obtient un sirop brun rougeâtre dont le taux de méthoxy est de 52 0/0. Après un premier fractionnement dans un vide de 10^{-4} mm. on distille avec une colonne Vigreux de 10 cm. On sépare un sirop d' $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -25^\circ$ environ qui passe au début. Les autres fractions, sauf la dernière moins méthylée, ont toutes le même $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$.

Rendement : 20 g. de sirop incolore $E_{0,0001} : +45^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -31^\circ,5$ (CH_3OH , $c = 2$, $l = 4$) et $-46^\circ,2$ (CHCl_3 , $c = 2$, $l = 4$).

Le sirop lui-même a un pouvoir rotatoire $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{\alpha_{lu}}{d_{20}} = -34^\circ,13$.

$d_{\text{D}}^{20} = 1,106$, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4475$.

Si on calcule la réfraction moléculaire par la formule de Lorentz-Lorentz $N_L = \frac{M}{d} \frac{n_2 - 1}{n_2 + 2}$ on trouve 60,38 (calculé pour une structure semi-acétalique : $N_L = 60,65$ et pour une structure cétonique vraie : 61,22, d'après les tables d'Eisenlohr).

Analyse

Trouvé : C = 52,7 0/0, H = 8,7 0/0, $\text{OCH}_3 = 61,4$ 0/0

Calculé : C = 52,80 0/0, H = 8,80 0/0, $\text{OCH}_3 = 62,00$ 0/0

2° On dissout 25 g. d' α -l-méthylsorboside dans 40 cm^3 CH_3OH sec. On ajoute 40 g. CH_3I et 30 g. OAg_2 fraîchement précipité. On chauffe

à 40° 6 heures pendant lesquelles on ajoute en 2 fois 80 g. CH_3I et 60 g. OAg_2 . On distille l'excès CH_3I et on épuise 3 fois avec 200 cm^3 CH_3OH bouillant. Après distillation, on a un sirop insuffisamment méthylé. On le dissout dans CH_3I et on le traite comme ci-dessus. Il est nécessaire de faire 4 méthylations successives avant d'obtenir un sirop dont le taux de méthoxy soit de 56 0/0 (calculé ; 62,00 0/0).

Après fractionnement, on a 25 g. de sirop. $E_{0,0001} : +45^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -31^\circ,5$ (CH_3OH , $c = 2$, $l = 4$) et $-46^\circ,2$ (CHCl_3 , $c = 2$, $l = 4$).

Tétraméthyl- β -l-méthylsorboate. — On dissout 25 g. d' α -l-sorbose dans 25 cm^3 d'eau et on chauffe à 60°. On alcalinise avec 10 cm^3 de lessive de soude ($d = 1,33$) et on agite. On verse goutte à goutte et simultanément, en 15', 100 cm^3 $\text{SO}_4(\text{CH}_3)_2$ et 80 cm^3 de soude, puis, en 2 heures 200 cm^3 $\text{SO}_4(\text{CH}_3)_2$ et 180 cm^3 de soude. On doit s'assurer que la réaction reste toujours très alcaline pendant toute la méthylation qu'on achève comme celle du tétraméthyl- α -l-sorbose.

Rendement : 8 g. de sirop fluide qui après 2 fractionnements dans un vide de 10^{-4} a un $E_{0,0001} : +48^\circ$. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -11^\circ,8$ (CH_3OH , $c = 2$, $l = 4$) et $-21^\circ,8$ (CHCl_3 , $c = 2$, $l = 4$).

Le sirop lui-même a un pouvoir rotatoire $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -14^\circ,45$.

$n_{\text{D}}^{20} = 1,4472$, $d_4^{20} = 1,090$, $N_L = 60,25$ (calculé pour une structure semi-acétalique = 60,65).

Analyse	Trouvé : C = 52,7 0/0,	H = 8,0 0/0,	$\text{OCH}_3 = 62,3$ 0/0
	Calculé : C = 52,80 0/0,	H = 8,80 0/0,	$\text{OCH}_3 = 62,00$ 0/0

Tétraméthyl- α -l-sorboate. — On dissout 20 g. de tétraméthyl- α -l-méthylsorboside dans 100 cm^3 d'eau à 0,5 0/0 ClH . On chauffe 30' au bain-marie bouillant. On neutralise par CO_2Ag_2 , on filtre et on fait passer H_2S . On concentre dans le vide. Le sirop obtenu est dissous dans C_6H_6 . On sèche C_6H_6 sur Cl_2Ca , on distille le sirop dans un vide de 10^{-4} mm. Par plusieurs fractionnements, on sépare des produits de tête, fluides mais insuffisamment méthylés. On a finalement un sirop incolore, un peu épais.

Rendement : 11 g. $E_{0,0001} : +51^\circ$. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +4^\circ,9$ (CH_3OH , $c = 2$, $l = 4$) et $-15^\circ,5$ (CHCl_3 , $c = 2$, $l = 4$). Le sirop lui-même a un pouvoir rotatoire $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -1^\circ,5$.

$n_{\text{D}}^{20} = 1,4552$, $d_4^{20} = 1,1475$. $N_L = 55,82$ (calculé pour une structure semi-acétalique : 55,91, et pour une structure cétonique = 56,606).

Analyse	Trouvé : C = 50,3 0/0,	H = 8,7 0/0,	$\text{OCH}_3 = 54,5$ 0/0
	Calculé : C = 50,84 0/0,	H = 8,47 0/0,	$\text{OCH}_3 = 52,54$ 0/0

Pouvoir réducteur : 100 mg. de sirop réduisent la liqueur de Fehling comme 57 mg. d' α -l-sorbose.

L'hydrolyse du tétraméthyl- α -l-méthylsorboside à 35° dure 4 jours. On obtient 13-14 g. de sirop tétraméthylé.

Tétraméthyl- β -l-sorboate. — On dissout 10 g. de tétraméthyl- β -l-méthylsorboside dans 100 cm^3 d'eau à 0,5 0/0 ClH . On chauffe 20' au bain-marie bouillant et on continue comme pour l'hydrolyse du dérivé α . On obtient 6 g. de sirop qu'on fractionne pour séparer les produits de tête, fluides mais moins méthylés qu'un tétraméthyl-sorbose.

$E_{0,0001} : +51^{\circ}$, $[\alpha]_{D}^{20} = +3^{\circ},7$ (CH_3OH , $c=2$, $l=4$) et $-4^{\circ},1$ (CHCl_3 , $c=2$, $l=4$). Le sirop lui-même a un pouvoir rotatoire $[\alpha]_{D}^{20} = +1^{\circ},89$. $n_D^{20} = 1,4544$, $d_4^{20} = 1,147$. $N_L = 55,75$ (calculé pour une structure semi-acétalique : 55,91).

Analyse	Trouvé : C = 50,0 0/0,	H = 8,36 0/0,	OCH ₃ = 52,9 0/0
	Calculé : C = 50,84 0/0,	H = 8,47 0/0,	OCH ₃ = 52,54 0/0

Pouvoir réducteur : 100 mg. de sirop réduisent la liqueur de Fehling comme 55 mg. de sorbose.

Bis-(méthylamide) des acides diméthoxysuccinique et triméthoxyglutarique.

Dans un matras à long col contenant 10 g. de tétraméthylsorbose α ou β ou 10 g. de pentaméthylsorboside α ou β , on verse d'abord 25 cm³, puis 100 cm³ NO_3H fumant ($d=1,49$). Lorsque le dégagement de vapeurs nitreuses s'est ralenti, on plonge dans un bain-marie bouillant le matras qu'on ferme avec un petit entonnoir. Après 30' le pouvoir réducteur est le 1/5 du pouvoir réducteur initial, et la densité de l'acide est tombée à 1,35 environ. On ramène cette densité à 1,43 par addition d'une quantité suffisante d'acide fumant, et on chauffe 30' à 90°. Le pouvoir réducteur est alors nul. On entraîne NO_3H par la vapeur d'eau, on détruit $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ par O_2H_2 , on sèche en distillant CH_3OH et on méthyle le sirop par $\text{CH}_3\text{I}-\text{Ag}_2\text{O}$, puis par $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$. On obtient 3-4 g. de sirop qu'on fractionne dans un vide de 10^{-4} mm. avec une colonne Vigreux de 10 cm. A 50°, passe surtout le diester de l'acide diméthoxysuccinique et à 70° l'ester de l'acide triméthoxyglutarique. On les dissout dans un peu de CH_3OH et on ajoute CH_3NH_2 . On obtient les diméthylamides des acides *d*-diméthoxysuccinique et xylotriméthoxyglutarique par cristallisations fractionnées dans CH_3OH et l'éther acétique.

Bis-(méthylamide) de l'acide d-diméthoxysuccinique : F. = $+205^{\circ}$ (selon Haworth F. 205°). $[\alpha]_{D}^{20} = +132^{\circ},8$ (CH_3OH , $c=2$, $l=4$) selon Haworth : $[\alpha]_{D}^{20} = +132^{\circ},6$.

Analyse	Trouvé : C = 47,1 0/0,	H = 7,9 0/0,	N = 13,2 0/0
	Calculé : C = 47,03 0/0,	H = 7,90 0/0,	N = 13,72 0/0

Bis-(méthylamide) de l'acide xylotriméthoxyglutarique : F. = $+167^{\circ}$ (selon Haworth $+167^{\circ}$).

Analyse	Trouvé : C = 48,5 0/0,	H = 8,4 0/0,	N = 11,0 0/0
	Calculé : C = 48,40 0/0,	H = 8,15 0/0,	N = 11,23 0/0

Si on oxyde par NO_3H ($d=1,33$) à 70°, ou à 90°, en faisant des barbotages d'air comprimé pour entraîner les vapeurs nitreuses, ou au contraire en fermant le matras pour les retenir, on obtient des mélanges d'acides et, probablement, de lactone. On ne peut faire cristalliser que l'amide de l'acide diméthoxysuccinique, sans glutaramide.

Déacétylation et méthylation des dérivés acétylés par la méthode de Fischer.

1° 10 g. de tétraacétyl- α -l-sorbose sont dissous dans 100 cm³ CH₃OH à 0,5 0/0 ClH. On suit la marche de la réaction au polarimètre. En 24 heures, à 28°, l'équilibre est atteint.

Après le traitement habituel, on fait cristalliser 4 g. d' α -l-méthylsorboside ($[\alpha]_{D}^{20} = -100^{\circ},5$);

2° 1 g. de pentaacétyl- α -l-sorbose sont dissous dans 50 cm³ CH₃OH à 0,5 0/0 ClH. En 24 heures, à 28°, le pouvoir rotatoire est devenu stable. On fait cristalliser 0,3 g. d' α -l-méthylsorboside. ($[\alpha]_{D}^{20} = -100^{\circ},5$);

3° 5 g. de pentaacétyl-céto-sorbose sont dissous dans 15 cm³ CH₃OH à 0,50 0/0 ClH. Après 15', le pouvoir rotatoire (-9°) correspond à peu près à celui du tétraacétyl- α -l-sorbose. Puis on atteint presque le pouvoir rotatoire de l' α -l-méthylsorboside. On obtient 2 g. d' α -l-méthylsorboside recristallisé. ($[\alpha]_{D}^{20} = -100^{\circ},0$).

Passage des dérivés α aux dérivés β par méthylation des tétraméthylsorboses.

1° 5 g. de tétraméthyl- α -l-sorbose sont méthylés par 100 cm³ SO₄(CH₃)₂ et 100 cm³ de lessive de sonde ($d = 1,33$), ajoutés goutte à goutte et simultanément, la réaction restant toujours très alcaline. Après les traitements habituels, on obtient 2 g. de tétraméthyl- β -l-méthylsorboside.

Après redistillation $[\alpha]_{D}^{20} = -12^{\circ},0$.

La méthylation par la méthode de Fischer, à 0° ou à 25°, donne le tétraméthyl- α -l-méthylsorboside ;

2° 2 g. de tétraméthyl- β -l-sorbose sont dissous dans 20 cm³ CH₃OH sec à 0,5 0/0 ClH. On chauffe 30' à 60° et on neutralise par CO₃Ag₂. On obtient finalement un sirop qui contient surtout du tétraméthyl- α -l-méthylsorboside ($[\alpha]_{D}^{20} = -25^{\circ}$) au lieu de $-31^{\circ},5$.

Cette méthylation de Fischer faite à 35° donne un mélange inséparable des formes α et β . Faite à 0°, elle donne le tétraméthyl- α -l-méthylsorboside seul. C'est aussi ce dérivé qu'on obtient en méthylant le tétraméthyl- β -l-sorbose par SO₄(CH₃)₂ en milieu alcalin.

Enfin, la méthylation des dérivés tétraméthylés par CH₃I-OAg₂ donne toujours les pentaméthylés correspondants.

BIBLIOGRAPHIE

ARRAGON, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1934, 16, 1244.

ARRAGON, *C. R.*, 1934, 199, 1231.

ARRAGON, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1935, 17, 831.

ARRAGON, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1936, 18, 1336.

ARRAGON, *C. R.*, 1937, 205, 735.

BERTRAND, *Ann. Chim. Phys.* (8), 1904, 3, 181.

CRAMER et PACSU, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 1467.

HUDSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, 52, 1680.

KHOUVINE et ARRAGON, *C. R.*, 1938, 206, 1659.

OHLE et JUST, *B*, 1935, 68, 601.

OHLE, *B*, 1938, 71, 562.

PIGMAN et ISBELL, *Bur. Stand. J. Res.*, 1937, 19, 443 (d'après WHISTLER et HIXON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 729).

REICHSTEIN et GRÜSSNER, *Helv. Chim. Acta*, 1934, 17, 311.

RIIBER, *Tidsskr.-Kjemi., Berg.*, 1932, 12, 227.

SCHLUBACH et VORWECK, *B*, 1933, 66, 1251.

SCHLUBACH et GRAEFE, *A*, 1937, 532, 211.

VINCENT et DELACHENAL, *C. R.*, 1889, 147, 355.

WHISTLER et HIXON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 2047.

(Institut de Biologie physico-chimique. Service de Biochimie.)

N° 159. — Appareillage. — Rodages à bagues indépendantes; par G. VALENSI.

(13.5.1938)

Description de nouveaux rodages coniques caractérisés par une pièce annulaire indépendante, et permettant le démontage ou le remontage rapide d'un organe *quelconque* d'un appareil à vide.

Introduction.

Soit en vue d'un nettoyage, soit en vue de la pesée ou du remplacement d'un réactif absorbant, très souvent, dans la technique du vide, il peut être utile de procéder au démontage rapide d'une partie déterminée d'un appareil en place.

Evidemment, l'on peut couper puis resouder les tubes de jonction aux points voulus; l'on peut aussi prévoir des mastiquages relativement faciles à défaire. Dans les deux cas, la manipulation est un peu longue; elle modifie le volume de l'appareil, ce qui ultérieurement pourrait fausser certaines mesures.

L'emploi de rodages coniques habituels n'est réellement utile que lorsque l'organe à démonter se trouve à une extrémité de la canalisation, condition essentielle pour écarter les pièces à disjoindre.

Les rodages plans, théoriquement satisfaisants, ne s'ajustent, après lubrification, qu'au moyen d'une rotation autour de leur axe. Or, dans le cas qui nous occupe, cette rotation n'est possible que si les parties qui doivent rester en place après le démontage sont dans le prolongement l'une de l'autre. Elle est toujours inconmode, notamment quand l'organe à retirer est quelque peu volumineux. Avec une canalisation horizontale, elle est même impraticable s'il contient un liquide.

Une solution, à première vue ingénieuse, et que schématise la figure 1, a été adoptée dans certains travaux modernes. La pièce à séparer A, un tube desséchant par exemple, se termine par deux rodages coniques R_1 , R_2 , dont les axes sont perpendiculaires à la direction générale C_1 , C_2 de la canalisation. Celle-ci s'incurve en C'_1 , C'_2 pour aboutir aux contre-parties fixes R'_1 , R'_2 des

rodages. La séparation A s'effectue donc au moyen d'une traction parallèle aux axes des cônes et dans le sens $x'x$, tandis que le remontage utilise le mouvement inverse. Il n'est cependant pas possible d'obtenir ainsi une étanchéité suffisante, car toute rotation relative en vue de répartir le lubrifiant est interdite. Eluder la difficulté en coulant de la piscine ou du mastic Golaz en j_1, j_2 , c'est-à-dire sur les traces des surfaces en contact, revient à renoncer, à la commodité des joints rodés.

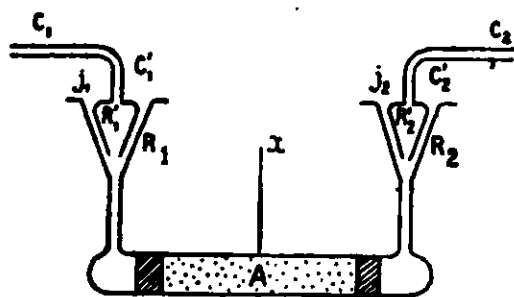


Figure 1

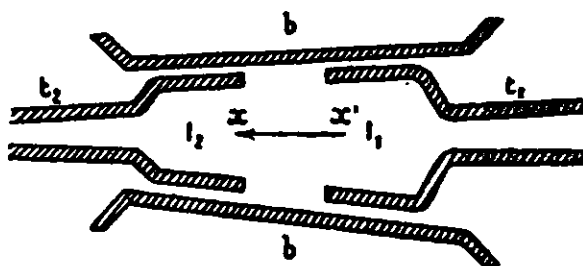


Figure 2

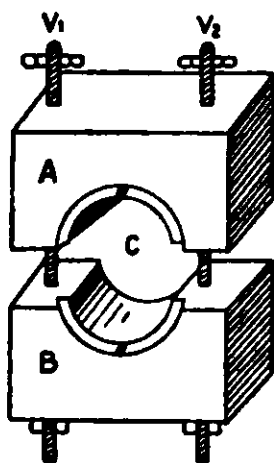


Figure 3

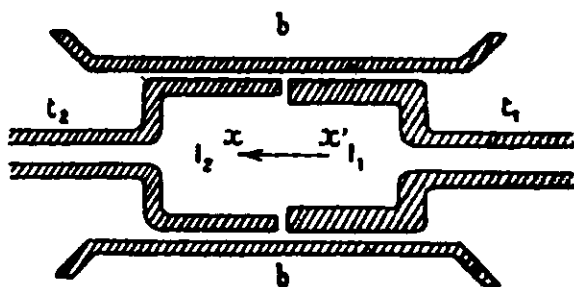


Figure 4

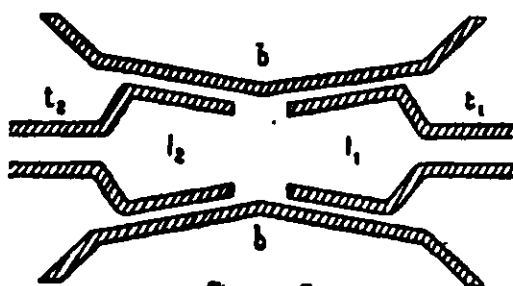


Figure 5

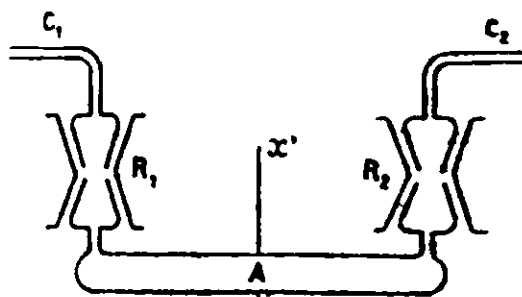


Figure 6

Les dispositifs à bagues indépendantes qui sont décrits dans le présent mémoire, n'ont d'autre but que de remédier à ces divers inconvénients. Ces nouveaux rodages comprennent essentiellement trois parties : Deux tubes tronconiques, placés en regard sans s'emboutir, et polis extérieurement, appartenant à la cana-

sation, de part et d'autre du point de disjonction désiré; une bague folle, polie intérieurement et pouvant simultanément s'ajuster sur leurs surfaces.

La technique de leur réalisation a été mise au point par M. Charles Amate, constructeur. Différents modèles ont été essayés.

I. — *Rodages monoconiques.*

Dans un premier modèle, une même surface conique, épousée par la bague, limite les pièces intérieures. Deux types distincts en dérivent suivant que la grande base de l'une est inférieure ou égale à la petite base de l'autre.

a) *Rodages à pièces internes non jointes.*

La fig. 2 schématise le premier cas. Sa réalisation consiste à sectionner par le milieu la partie mâle d'un rodage conique ordinaire convenablement calibré, puis à aplanir les deux tranches dont la régularité n'est jamais réalisée de prime abord. La non coïncidence des bases en regard en résulte. Le démontage s'effectue en faisant glisser la bague b dans le sens $x'x$, c'est-à-dire vers le sommet du cône. Une partie quelconque d'un appareil, comprise entre deux systèmes analogues peut ainsi être retirée. Le remontage utilise le mouvement inverse, la rotation de la bague autour de son axe permettant par ailleurs l'étalement du lubrifiant.

Ce genre de rodage a été le premier essayé. Il est en effet le plus simple à construire, et semblait par suite le moins coûteux. De pins, il est *normalisable*, chacune de ses pièces pouvant être indépendamment remplacée, et reproduite à volonté sur les normes déjà existants.

Il présente malheureusement un défaut: quand on fait le vide dans l'appareil, le plus petit des troncs de cônes intérieurs I_2 , soumis dans le sens xx' à une différence de pressions de une atmosphère, n'est pas maintenu par la bague dont le diamètre va s'élargissant. L'élasticité du montage est en général suffisante pour qu'un glissement se produise et que l'étanchéité soit détruite.

Dès lors, un organe auxiliaire, destiné à interdire tout mouvement relatif de I_2 et de b devient indispensable. Un *butoir* en bois représenté par la fig. 3 remplit parfaitement ce rôle. C'est un parallépipède rectangle formé de deux pièces A, B, que l'on peut à volonté écarter ou réunir au moyen des vis et écrous V_1 , V_2 . Il est évidé suivant son axe, le canal cylindrique C ayant un diamètre légèrement supérieur à celui du tube t_2 , prolongement de I_2 . Ce canal est garni d'amiante ou de feutre, ainsi que l'épaulement e , qui l'élargit sur l'une de ses bases. Une fois l'appareil en ordre de marche, le butoir est bloqué sur t_2 , en appuyant l'épaulement e contre le rebord étroit de la bague b . L'ensemble est ainsi maintenu très solidement, et il supporte des vides poussés.

b) Rodages à pièces internes jointives.

Une autre solution que schématise la fig. 4 dispense cependant de tout organe auxiliaire : *Lorsque les bases des pièces internes I_1 , I_2 coïncident, tout glissement devient, en effet, impossible.*

La réalisation est toutefois un peu plus minutieuse. Elle débute comme dans le cas (a), mais une fois les rebords de I_1 et I_2 parfaitement aplanis, on reprend le polissage latéral de I_1 , dont l'épaisseur initiale doit naturellement être suffisante et ceci jusqu'à ce que son usure progressive compense exactement le jeu préexistant. Les opérations de démontage et remontage, toujours aisées grâce à l'élasticité de l'appareil, s'effectuent comme plus haut. Elles sont ici plus rapides, la manipulation des butoirs étant abolie. Quant au prix de revient, il n'est pas sensiblement accru, la plus-value sur la verrerie représentant à peu près l'économie de menuiserie.

Ce joint n'est cependant plus normalisable, car le finissage des trois pièces I_1 , I_2 , b doit se faire simultanément sur chaque ensemble.

II. Rodages biconiques ou « diabolos ».

Pour conserver les avantages du type Ib, sans renoncer au bénéfice de la normalisation, j'ai été enlin amené à perfectionner le dispositif déjà connu que schématise la fig. 1, en le complétant par des bagues indépendantes.

Chacun des rodages R_1 , R_2 , limitant l'organe A à séparer du reste d'un appareil, comporte encore deux pièces intérieures tronconiques I_1 , I_2 , mais qui s'opposent par leurs petites bases, non nécessairement jointives. La pièce angulaires b, ajustée sur leurs contours, a donc une section transversale en forme d'X (fig. 5). Bien entendu, aucun glissement n'est possible dans le vide, puisque le rétrécissement de cette bague dans le sens de la force appliquée à I_1 ou à I_2 empêche tout mouvement.

Certes, avec ce dispositif, *la coupure de l'appareil ne peut se faire en un seul point*, car si la rotation de la bague qui assure la répartition du lubrifiant, est tout aussi facile qu'avec le modèle I, sa translation dans un sens ou dans l'autre est désormais impossible.

Mais si, comme sur la fig. 6, et en analogie avec la fig. 1, l'organe à retirer A se termine par deux rodages « diabolos » R_1 , R_2 , dont les axes sont perpendiculaires à la direction générale C_1 , C_2 de la canalisation, la séparation peut s'effectuer par une traction dans le sens $x'x$, tandis que le remontage utilisera le mouvement inverse. Le maniement des bagues réalisera alors une étanchéité parfaite.

Eu principe, la construction de ce modèle, dont résulte son prix de revient, consiste à combiner deux rodages coniques ordinaires. Chacune de ses trois pièces peut être remplacée indépendamment, si elles répondent à un calibre standard.

Conclusion.

Peut-on mieux conclure qu'en indiquant succinctement quelques exemples d'applications pratiques?

Pour la technique du vide proprement dite, les trompes à diffusion qu'il est si souvent nécessaire de réparer ou nettoyer sont rendues démontables au moyen de jonctions par bagues indépendantes, soit de l'une à l'autre, soit aux canalisations primaire et secondaire. Les tubes desséchants peuvent être plus fréquemment renouvelés, etc...

Les expériences en courant gazeux (combustions organiques, dosage du carbone dans les aciers, dosage de l'humidité, etc...), d'ailleurs accélérées si l'on peut initialement faire le vide, seront toujours plus aisées et plus précises avec des tubes laboratoires et des tubes absorbants ainsi équipés. Sauf objection spéciale, le modèle 2 ou « diablo » est à recommander le plus particulièrement; il est extrêmement pratique pour le montage des tubes en U.

Bien que des ensembles en verre « Pyrex » aient été essayés tout d'abord, ajoutons que les ensembles mixtes, permettant la liaison entre verres différents, verre et porcelaine, ou verre et métal, sont également réalisables, en offrant les mêmes garanties.

N° 160. — Note de Laboratoire. Sur un procédé simplifié d'oximation analytique des aldéhydes et des cétones; par S. SABETAY.

(22.6.1938.)

Peu de méthodes d'analyse fonctionnelle ont connu tant de variantes et de modifications que l'oximation analytique. Rien que pour le dosage du citronellal, les laboratoires d'analyse des Etablissements Roure-Bertrand et Justin Dupont (1) citent dix variantes. Ceci peut s'expliquer par les réactivités différentes des groupements carbonyle qui rendent impossible l'emploi d'une technique unique, mais aussi par les tendances des expérimentateurs à n'utiliser que leur propre technique originale. Même pour la préparation du réactif hydroxylaminique il n'y a pas unité de vues : toutes les concentrations possibles ont été préconisées, et si on suivait les auteurs, il faudrait posséder dans le laboratoire une dizaine de flacons de réactifs d'oximation, qu'on emploierait à tour de rôle d'après le type du groupement carbonyle à doser. Nous avons pensé que toutes les variantes de l'oximation pourraient être réduites à deux ou trois, et si on renonce à une sensibilité de 100 0/0, souvent trompeuse, on peut proposer une méthode d'oximation standard, qui tout en se contentant d'une sensibilité de l'ordre de 95 0/0, pourrait englober tous les cas qui se présentent dans l'industrie des parfums.

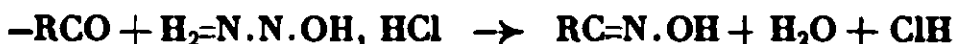
D'après leurs réactivités, on peut diviser les carbonyles en plusieurs groupes : a) carbonyles réagissant immédiatement à froid avec le chlorhydrate d'hydroxylamine; b) carbonyles réagissant à

(1) Etablissements Roure-Bertrand et Justin Dupont, *Recherches*, 1937, n° 4, p. 132. D'après ces auteurs, c'est la méthode de Stiilmann et Reed (*Perf. Ess. Oil Rec.*, 1932, 23, 285) qui donnerait les résultats les plus exacts

froid, mais avec formation d'équilibre; c) carbonyles ne réagissant à froid que très lentement, mais assez rapidement à chaud; d) carbonyles réfractaires à l'oximation. Ce dernier cas, étudié par Cornubert, se présente très rarement dans l'analyse des huiles essentielles.

Toutes ces oximations pourront être effectuées au moyen d'un seul réactif d'oximation, qu'on préparera d'après une prescription, déjà vieille, en dissolvant 50 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine dans 90 cm³ d'eau chaude. On ajoute 20 cm³ de bleu de bromophénol et amène à mille par de l'alcool à 90° (2). La solution d'indicateur se prépare en écrasant, au mortier, 0,1 g. de bleu de bromophénol avec 3 cm³ HONa/20 et en complétant avec de l'eau jusqu'à 25 cm³. Pour ceux qui préfèrent l'hélianthine au bleu de bromophénol, il n'y a aucun inconvénient à employer celle-là, mais il est à conseiller dans les deux cas de faire attention au virage, en comparant avec une teinte de référence qu'on aurait alcalinisée avec une ou deux gouttes de HOKN/2.

On sait que l'oximation analytique est basée sur l'équation :



et qu'elle se réduit à un titrage, par la potasse N2/, de l'acide chlorhydrique libéré. Le calcul s'effectue d'après la formule

$\frac{cm^3 HOKN/2 \times P. M.}{20 \times p}$ On a établi différents facteurs pour les cas des aldéhydes ou des cétones les plus employées. P. ex. :

Pour les citronellal 0/0 = $\frac{7,7 \times cm^3 HOKN/2}{p}$;

Pour le citral 0/0 = $\frac{7,6 \times cm^3 HOKN/2}{p}$.

Cas des carbonyles facilement oximables. — L'oximation a lieu d'après la méthode proposée par le comité anglais de standardisation. 1 à 5 g. de corps carbonylés ou d'huile essentielle sont traités, dans un erlenmeyer de 150 cm³, par 25 cm³ de réactif d'oximation et additionnés, en agitant, jusqu'au virage vert brun, de HOK alcoolique N/2. La plupart des groupements carbonylés entrent dans cette catégorie. En général il n'y a pas lieu de tenir compte, dans cette méthode, de l'acidité initiale.

Cas des carbonyles s'oximant à froid avec formation d'un équilibre. — La méthode précédente peut être appliquée dans ce cas, mais elle est longue et dispendieuse. C'est ainsi que G. Parraud (3) recommande, pour le dosage de la menthone dans l'essence de menthe, une technique qui consiste à neutraliser au fur et à mesure l'acidité, pour déplacer l'équilibre, ajouter de nouveau la potasse, etc. « Ces diverses opérations sont répétées autant de fois qu'il est nécessaire. » Il est certain que dans les laboratoires industriels où l'on exécute des dosages en série, cette méthode ne peut pas con-

(2) L'alcool à 90° se prépare en mélangeant 913 g. d'alcool à 96° avec 87 g. d'eau.

(3) G. PARRAUD, *Bull. des sciences pharmacologiques*, juin 1935, t. 42.

venir à cause de l'incertitude qui plane sur la fin de la réaction. G. Vavon et P. Anziani (4) s'occupent également de la vitesse d'oximation des carbonyles en fonction du p_H du milieu (emploi d'un mélange de chlorhydrate et d'hydroxylamine libre), mais de leur étude il ne résulte pas une technique d'oximation analytique pratique et rapide. Une contribution intéressante à l'oximation analytique des cétones à équilibre avait déjà été apportée par Vandoni et Desseigne (5), mais leur étude n'a pas recueilli l'attention qu'elle méritait. Ces auteurs ont eu l'idée simple, mais ingénieuse, d'effectuer l'oximation en présence de carbonate de Ca qui maintient automatiquement un p_H de 5 tout en déplaçant l'équilibre. Le fait que le chlorure de Ca, formé par action de ClH, est soluble dans l'alcool, rend le mode opératoire très sûr. Ces auteurs chauffent pendant une heure au B.-M. bouillant le corps carbonylé avec le réactif d'oximation. Ils trouvent des résultats quantitatifs pour le camphre, la fenchone, la camphénilone, la menthone et la carvone. Nous avons pensé que la technique de ces auteurs pourrait encore être améliorée, en oximant à froid, étant donné que l'hydroxylamine est susceptible de se fixer, à chaud, sur certaines doubles liaisons. Nous avons apporté quelques simplifications que nous résumerons plus bas.

Préparation du carbonate de chaux. — Nous employons du CO_3Ca pur, léger, que nous homogénéisons par tamisage. On emploie par essai 1 g., exactement pesé et on fait, si l'on veut, un témoin, qui n'est pas indispensable si on possède déjà la valeur de ce témoin.

Solution de chlorhydrate d'hydroxylamine. — On emploie 25 cm³ de solution standard décrite ci-dessus. L'indicateur peut être indifféremment le bleu de bromophénol ou d'hélianthine.

Mode opératoire. — Dans une fiole à 150 cm³, on pèse exactement 1 g. de CO_3Ca léger, de 0,5 à 5 g. de corps carbonylé ou d'huile essentielle et introduit avec une pipette ou burette, 25 cm³ de mélange oximant. On fait, dans les mêmes conditions, un essai témoin. On abandonne à froid pendant une à trois heures en agitant de temps en temps. Au bout de ce laps de temps, on introduit dans l'essai et le témoin 25 cm³ ClHN/1 (avec burette ou pipette) en ayant soin d'attaquer tout le CO_3Ca . On titre, sans plus tarder, en retour avec HOKN/2 faisant bien attention au virage, et de préférence en effectuant la comparaison avec une teinte de référence.

Formule de calcul. — On calcule d'après la formule :

$$\text{O/0 en aldéhyde} = \frac{\text{PM} \times (\text{cm}_3 \text{ HOK } N/2 \text{ essai} - \text{cm}_3 \text{ HOK } N/2 \text{ témoin})}{20 \times p}$$

en ne tenant pas compte de l'acidité initiale, qui est sans influence sur le titrage (*),

(4) G. VAVON et P. ANZIANI (*Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, 4, 2026.

(5) R. VANDONI et G. DESSEIGNE, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1935, 2, 1685.

(*) Voir aussi l'article « The determination of carbonyl compounds by means of hydroxylamine hydrochloride », par A. REDAIRE et R. FRANK *The Perfumery and Essential Oil Record*, t. 29, p. 214, 1938.

Exemples (6) :

Ionone alpha.....	07,4 0/0	(1,2430 g. — 12 cm ³ HOK N/2)
—	95,1 0/0	(1,0060 g. — 0,95 cm ³ — —)
—	98 0/0	(0,0900 g. — 10,1 cm ³ — —)
Méthyllonone (7) (iraldéine)...	95,7 0/0	(1,5800 g. — 14,70 cm ³ HOK N/2)
—	94 0/0	(1,2715 g. — 11,60 cm ³ — —)
Menthone.....	96,4 0/0	(1,1595 g. — 14,5 cm ³ HOK N/2)
—	98,2 0/0	(0,9260 g. — 11,8 cm ³ — —)
Citronellal.....	95,9 0/0	(1,3345 g. — 16,15 cm ³ HOK N/2)
—	97,3 0/0	(1,4850 g. — 18,75 cm ³ — —)
—	97 0/0	(0,8420 g. — 10,6 cm ³ — —)
Aldéhyde salicylique.....	93,9 0/0	(1,1900 g. — 18,3 cm ³ HOK N/2)
α -Indanone (8).....	95,7 0/0	(1,0210 g. — 14,8 cm ³ HOK N/2)
(l'oxime précipite par addition de H ₂ O. Recristallisé dans l'alcool aqueux, elle fond à 145-146°) (Maq.)		

Rhodinol ordinaire du commerce (9) : 6,9 0/0 menthone (4,0255 g. — 3,6 cm³ HOK N/2).

Essence de géranium Bourbon (I. A. = 1,6) : 10,1 0/0 menthone (6,1668 g. — 8,05 cm³ HOK N/2).

Essence de géranium d'Algérie (I. A. 9,3 : 10,7 0/0 menthone (4,5440 g. — 6,3 cm³ HOK N/2).

Essence de menthe pays (I. A. = 2) 23,9 0/0 menthone (3,0600 g. — 9,5 cm³ HOK N/2).

Essence de Portugal partiellement déterpénée (I. A. = 4,5) : 27,8 0/0 aldéhyde décyclique (4,0860 g. — 14,6 cm³ HOK N/2)
— — — — — 26,8 — — — — (2,3625 8,8 — — —)

Essence de vétyver

Bourbon (I.A. 6,3) : 12,5 0/0 calc. en vétyvérone (5,5025 g. — 7,65 cm³ HOK N/2)

Essence de menthe crépue (I. A. = 4,8) 54,4 0/0 carvone (3,38 g. — 24,5 HOK N/2).

Essence de carvi (I. A. = 1,8) : 50,6 0/0 de carvone (2,606 g. — 17,6 HOK N/2).

Cas des carbonyles difficilement oximables à froid. — Dans le cas de la pulégone, l'oximation à froid (voir chapitre précédent) donne des chiffres très bas. Le camphre ne s'oxime que très faiblement. Dans ces cas, on est forcé d'oximer à chaud, en présence de CO₂Ca (technique Vandoni et Desseigne) en chauffant témoin (11) et essai une heure au B.-M. bouillant. Après refroidissement on ajoute 25 cm³ de ClHN/1 et procède comme au chapitre précédent.

Exemples :

Menthe pouliot (I. A. = 3,1) : 74,2 0/0 pulégone (1,3229 g. — 12,9 cm³ HOK N/2).

Essence de romarin (I. A. = 0) : 8,9 0/0 camphre (1,9605 g. — 2,3 cm³ HOK N/2).

(6) Tous les produits (sauf les essences) ont été fraîchement distillés et l'analyse a porté sur une portion de cœur de distillation.

(7) On sait que les méthyllionones du commerce sont des mélanges de plusieurs isomères.

(8) D'après des essais effectués en collaboration avec M. Boris Kadrinoff l' α -indanone peut renforcer notablement l'odeur coumarinique.

(9) Le rhodinol ordinaire du commerce est un mélange de géraniol, de citronellol gauche, de menthone et de sesquiterpènes azulénogènes.

(10) Dans le cas de l'oximation à chaud, il est nécessaire de faire chaque fois un témoin.

N° 161. — Note de laboratoire. Réductions catalytiques sous hautes pressions. 5^e communication; par L. PALFRAY et S. SABETAY.

(29.6.1938.)

Nous avons signalé à plusieurs reprises l'avantage que procure l'élévation de pression pour réaliser l'hydrogénation, du noyau, de la fonction ester ou des doubles liaisons de la chaîne, au moyen du nickel ordinaire ou du nickel Raney. Le dispositif que l'un de nous a décrit ici même (1) permet d'effectuer des charges à l'échelle semi-industrielle. Nous avons donc essayé d'appliquer notre outillage à l'hydrogénation de plusieurs parfums synthétiques, employés couramment dans l'industrie des parfums, dans l'espoir de modifier les propriétés olfactives, érythémogènes, etc. D'autre part, le thymol et aussi l'essence de menthe pouliot, source naturelle de pulégone, devaient nous permettre l'obtention de menthols (très probablement mélange d'isomères).

Nous avons opéré sur des quantités de l'ordre de 500 à 1000 g. La quantité de Ni employée était de l'ordre de 5 à 10 0/00. La durée de l'hydrogénation, variable avec chaque cas particulier, était indiquée par nos appareils enregistreurs. Une fois l'hydrogénation terminée, nous séparons le nickel par filtration et nous soumettons à la distillation le produit obtenu qui fut, dans la plupart des cas, pur d'emblée. S'il y a plusieurs doubles liaisons, nous arrivons à effectuer une hydrogénation sélective en chauffant progressivement et en déterminant, au moyen du diagramme, le seuil d'hydrogénation propre à chaque double liaison.

Diméthylloctanol. — Du citronnellol synthétique est enfermé dans l'autoclave, sous une pression initiale de 150 kg. L'absorption commence à 60° et se poursuit principalement vers 120°. Le diméthylloctanol (2) qui en résulte, possède les constantes $E_{b_{12}} : 106^\circ$, $n_D^{20} = 1,4367$, $d_4^{20} = 0,8310$, I. acétyle (procédé rapide Sabetay) (3) = 272. L'odeur plus rosée du produit et sa plus grande robustesse, par rapport au rhodinol, le rendent apte à l'emploi en parfumerie.

Perhydrolinalol. — Le linalol, alcool tertiaire à deux doubles liaisons, absorbe vers 50° une molécule d'hydrogène et se trans-

(1) Sur un appareil spécial pour l'hydrogénation catalytique à pression élevée, L. Palfray, 15^e Congrès de Chimie industrielle, Bruxelles, 1935, p. 746; *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 508. 1^{re} communication. — Hydrogénation catalytique des huiles essentielles et des esters, L. Palfray et S. Sabetay, 15^e Congrès de Chimie industrielle, Bruxelles, 1935, p. 762; *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 682, 2^e communication. — Hydrogénation catalytique de composés cycliques : les facteurs de la catalyse, L. Palfray, Centre de perfectionnement technique, Paris 1936, n° 219; 3^e communication. — Hydrogénation catalytique de l' α -ionone, L. Palfray, S. Sabetay et J. Kandel. *C. R.*, 1936, 203, 1376, 4^e communication.

(2) Les corps décrits ci-dessous ayant déjà été préparés par d'autres auteurs à plusieurs reprises, nous renonçons à mentionner la bibliographie correspondante.

(3) S. SABETAY, *C. R.*, 1934, 199, 1419.

forme en *dihydrolinalol*, Eb_{14} : 96-97°, $n_D^{20} = 1,4514$, $d_4^{20} = 0,8530$, I. esters (après formylation à froid, Glichitch) = 307. Vers 70-80°, une deuxième molécule d'hydrogène est absorbée, avec formation de *tétrahydrolinalol* (perhydrolinalol) dont les constantes sont : Eb_{15} : 87°, $n_D^{20} = 1,4350$, $d_4^{20} = 0,8345$, I. esters (après formylation à froid) = 297. Les linalols hydrogénés possèdent des odeurs ressemblant au linalol. Leur comportement à l'égard d'une solution de $SbCl_3$ est le suivant : linalol (jaune rouge), dihydro (jaune orangé), tétrahydro (incolore).

Dihydrocoumarine. — L'hydrogénation de la coumarine commence vers 40° et devient notable vers 85°. On obtient le dérivé dihydrogéné Eb_{13} : 145°, F. 24°, $d_4^{20} = 1,2232$, I. esters = 380 (th. 379). La dihydrocoumarine possède une odeur analogue à celle de la coumarine, mais plus faible. Son grand avantage est qu'elle irrite beaucoup moins la peau que la coumarine, la double liaison érythémogène disparaissant par hydrogénation. La dihydrocoumarine est appelée, pour cette raison, à jouer un rôle important en cosmétique.

Dihydroisoeugénol (dihydroeugénol). — L'hydrogénation de l'isoeugénol commence déjà à 30° et se poursuit au voisinage de 100°. Le dihydro obtenu, liquide incolore à saveur brûlante, possède les constantes suivantes : Eb_{14} : 121°, $n_D^{16.5} = 1,5200$, $d_4^{20} = 1,0388$. Avec Cl_3Fe il donne une coloration bleu vert et bleuit le réactif de Bezssonoff à froid. Avec Cl_3Sb , il ne donne aucune coloration (l'isoeugénol donne une coloration rose). Dosage du groupement phénolique : a) 100 0/0, car entièrement soluble dans HOK à 4 0/0; b) acétylation rapide : I. E. = 270 (théorie 269); c) acétylation pyridinée : 0,5390 g. exigent 6,55 cm³ HOKN/2 (théorie 6,50). Le *dérivé acétylé* qui bout sous 17 mm. à 155°, $n_D^{20} = 1,5027$ ne colore pas Cl_3Fe . Le dihydroeugénol possède une odeur plus poivrée que l'isoeugénol, mais moins intéressante. Son avantage est d'être plus résistant à la photopolymérisation, ce qui présente de l'intérêt pour certaines préparations cosmétiques.

Si on effectue l'hydrogénation de l'isoeugénol à 170°, on obtient un produit épais, ne se dissolvant plus dans la soude. Il est constitué en grande partie probablement par l'octahydroeugénol, Eb_{16} : 108°, $n_D^{17} = 1,4674$, $d_4^{20} = 0,9222$. Son *dérivé acétylé* possède une odeur fruitée, jasminée.

Menthol à partir de l'essence de menthe pouliot (5). — L'essence

(4) La nouvelle méthode de dosage d'alcools tertiaires de A. Fiore (Givaudanian, décembre 1937) ne nous a pas donné des résultats satisfaisants dans le cas des linalols hydrogénés. D'autre part, l'emploi de la diméthylaniline, à odeur repoussante, défavorise nettement cette méthode qui pourrait pourtant rendre de réels services, étant donné qu'elle permet un dosage en quelques heures. Pour ce motif nous avons eu recours à la méthode de Glichitch qui, bien que plus longue, est plus sûre et plus générale.

(5) Les maisons Bruno-Court, Grasse et L. Laserson, à La Garenne-Colombes, ont mis gracieusement à notre disposition une quantité importante de menthe pouliot. Nous les remercions chaleureusement ici.

de départ possédait les constantes : $n_D^{20} = 1,4820$, $d_4^{20} = 0,9825$, I. A. = 8,1; I. E. = 8,6, $\alpha = +14^\circ$, pulégone 0/0 (Vandoni et Desseigne) (8) = 74,2 0/0. L'hydrogénation de la pulégone (pulégone $\rightarrow$ menthone $\rightarrow$ menthol) commence à 115° et devient complète à 185° . On obtient un liquide épais, mélange d'isomères sans doute, à odeur forte de menthol; I. A. = 1,6; I. E. = 0, $d_4^{20} = 0,9019$, $n_D^{17.5} = 1,4583$, pulégone : 0 0/0; I. acétyle (Sabetay) 244. Une distillation permet d'obtenir une fraction de menthols liquides, pouvant être employés tels quels en parfumerie.

Menthol à partir du thymol. — Sous une pression initiale de 145 kg. la fixation d'hydrogène commence brusquement à $105-110^\circ$ et se poursuit vers $110-125^\circ$. Le produit est distillé.

Sur 105 g. on obtient : a) Eb_{30} : au-dessous de 45° ; 2 g.; b) Eb_{28} : $111-112^\circ$, 90 g.; c) Eb_{15} : $98-107^\circ$, 8 g.; d) Résidu : 4 g.

La portion de cœur, à forte odeur de menthol, possède les constantes : $n_D^{20} = 1,4639$, $d_4^{20} = 0,9188$; insoluble dans HOK à 4 0/0 (absence de phénol) I. esters (après acétylation) = 270 (environ 95° /menthol).

Carvomenthol à partir du carvaèrol. — Sous une pression initiale de 145 kg., l'hydrogénation commence brusquement vers 125° et se poursuit régulièrement à $130-135^\circ$. On obtient, à peu près quantitativement, un liquide épais, à odeur menthée possédant les constantes : Eb_{12} : $100-104^\circ$, $n_D^{17} = 1,4668$, $d_4^{20} = 0,9140$, I. acétyle (Sabetay) = 282. Soluble dans HOK à 4 0/0 = 0 0/0.

Décahydroquinoléine. — En hydrogénant la quinoléine sous 180 kg. à la température de 60° , on obtient la tétrahydroquinoléine, liquide à odeur basique, possédant les constantes : Eb_{13} : $120-121^\circ$, $d_4^{20} = 1,0590$, $n_D^{16} = 1,5951$. Picrate : F. 142° . Si l'hydrogénation se poursuit à 180° , on obtient la décahydroquinoléine, Eb_{13} : $89-90^\circ$; liquide très visqueux, qui se solidifie spontanément, F. 27° , $n_D^{15} = 1,4911$, $d_4^{20} = 0,9310$. Picrate : P. 159° .

BIBLIOGRAPHIE

Leçons de philosophie chimique, par J. B. DUMAS. Avant-Propos de M. G. URBAIN, membre de l'Institut. Les Classiques de la Découverte Scientifique. Gauthier-Villars, éditeur, Paris, 1937; 1 vol. in-8°, 270 p., 18 francs.

On doit féliciter sans réserve le Comité de Patronage des « Classiques de la Découverte Scientifique » et la librairie Gauthier-Villars, d'avoir réédité les *Leçons de philosophie chimique*, de J. B. Dumas; ce livre, d'environ 250 pages, constitue, en effet, en même temps qu'un exposé remarquable de l'histoire de la Chimie, une mise au point particulièrement claire des théories chimiques

(6) R. VANDONI et G. DESSEIGNE, *Bull. Soc. chim.* (5), 1935, 2, 1685.

ayant cours il y a un siècle. Après avoir exposé l'œuvre des alchimistes, de Stahl, Scheele et Priestley, l'illustre chimiste montre toute l'importance des travaux de Lavoisier. L'exposé de la théorie atomique est intéressant à plus d'un point de vue ; il fait en particulier comprendre combien a été néfaste la confusion qui régnait alors entre les deux notions que nous désignons maintenant par les vocables d'atome et de molécule ; on voit ce chimiste si averti, cet esprit si clair, donner concurremment des raisons pour et contre l'existence des atomes, s'affirmer antiatomiste à la fin de la septième leçon, quand il écrit :

« Si j'en étais le maître, j'effacerais le mot *atome* de la Science, persuadé qu'il va plus loin que l'expérience ; et jamais en Chimie nous ne devons aller plus loin que l'expérience. »

Et apparaissant, au contraire, atomiste quand, dans la huitième leçon par exemple (p. 191), il écrit :

« Il faut donc dire que ce qui crée le polymorphisme, ce sont des variations dans l'arrangement des molécules intégrantes d'un corps... »

Et un peu plus loin, parlant de l'isomérisie ;

« Vous voyez donc que la molécule de chacun de ces corps renferme des quantités de matière différentes. »

On doit d'ailleurs ajouter qu'il avait lui-même trouvé la solution de toutes les difficultés en disant par exemple p. 163 :

« Dans le cas du chlore et de l'hydrogène, la Chimie connaît les atomes que la Physique ne pouvait pas couper. »

Au fond, J. B. Dumas était atomiste, mais, ne voyant pas beaucoup d'avantage à l'emploi des atomes, et redoutant des polémiques stériles, il préférait s'en passer !

Il est malheureusement impossible de citer toutes les vues originales, et souvent prophétiques, qui sont répandues, à profusion, dans ce livre dont on doit recommander la lecture à tout esprit tant soit peu curieux des choses de la Chimie.

Terminons en signalant que l'ouvrage est précédé d'un avant-propos écrit par le Pr Georges Urbain et dont je ne dirai qu'un mot : c'est qu'il est digne, à tous égards, du livre qu'il présente.

G. ALLARD.

Théorie, mesure et applications du p_H , par H. JÖRGENSEN, Dipl. Ing. Dansk-Gaerings. Industrie A. G. Copenhague. Préface de S. P. L. SÖRENSEN, professeur au laboratoire Carlsberg. Copenhague. Edition revue et augmentée, traduite de l'allemand par J. GUÉRON, Docteur ès sciences, chargé de recherches. XIV-351 pages 13 × 21 avec figures. Relié 85 frs. Broché 68 frs. Ed. Dunod. Paris, 1938.

Le livre de M. H. Jørgensen est bien connu de tous ceux qui se sont intéressés aux mesures de p_H . M. Guéron ancien chef de la Rubrique de Chimie Physique de notre *Bulletin* et dont on se rappelle la conférence très documentée faite sur le p_H devant notre Société, a traduit cet ouvrage d'une manière particulièrement heu-

Ce livre tout à fait à jour offre l'avantage de s'adresser aussi bien aux chimistes qu'aux techniciens.

Dans une première partie sont exposées les généralités d'électrochimie nécessaire à la bonne compréhension de la notion de p_H , puis cette notion elle-même et les développements récents de la théorie de la dissociation électrolytique.

La seconde partie étudie les méthodes de mesure du p_H , méthode électrométrique et méthode colorimétrique. Enfin la troisième partie est consacrée à l'étude de 62 exemples pris dans les domaines les plus divers : sucrerie, confiserie, textiles, cuirs, distillerie, fromagerie, boulangerie, brasserie, industrie des conserves, chimie biologique, etc.

Un premier appendice traite des indicateurs de titrage acidimétriques et alcalimétriques. Un deuxième, de l'emploi récent de l'électrode de verre.

Rédigé d'une façon claire et concise, cet ouvrage sera apprécié comme il convient par tous ceux qui devront avoir recours aux mesures de p_H .

G. C.

Leitfaden für die Röntgenographische Untersuchung von Kristallen. F. HALLA et H. MARK. 1 vol. in-8°, XV-354 p., 164 fig. Johann Ambrosius Barth, édit., Leipzig, 1937. Broché : 28 rmk. Relié : 30 R M.

L'étude des cristaux aux rayons X fait l'objet de cet intéressant ouvrage dû aux professeurs viennois Halla et Mark. Le premier chapitre est évidemment consacré aux rayons X eux-mêmes et nous y trouvons une abondante documentation sur les appareils producteurs, les rayonnements et leurs propriétés, les pompes à vide, les tubes, etc... Cette partie est illustrée de schémas, photographies d'appareils les plus récents, diagrammes, etc.; elle est d'une importance capitale au point de vue pratique.

La spectrographie au moyen des rayons X est ensuite exposée dans le chapitre suivant et fournit l'occasion d'une étude approfondie des spectrographes : principe et construction, spectromètre à double cristal, à plusieurs cristaux, spectrographes convergents à surface cristalline courbée, etc...

Indispensable pour l'étude des cristaux, la cristallographie géométrique, avec ses développements mathématiques, fait l'objet d'une importante partie comprenant les projections cristallographiques, la géométrie du discontinu, la cristallométrie et l'étude du réseau réciproque. Ce chapitre est évidemment du domaine du spécialiste, malgré les simplifications apportées par les auteurs et la clarté de l'exposition.

Les dernières parties sont consacrées à l'étude expérimentale des cristaux et à la description des différentes méthodes utilisables ; cristal tournant, goniométrie, poudres, méthode de Laue, diagramme de Seemann. Citons encore ce qui a trait aux mesures d'intensité, au pouvoir réflecteur, au paramètre de structure, à l'orientation, à la forme et à la taille des cristallites.

Cet ouvrage, très complet et d'une présentation parfaite, est à la

fois théorique et pratique. Il est indispensable dans tous les laboratoires appliquant ces principes nouveaux à l'étude des cristaux ou alliages métalliques. Il sera un guide précieux pour les manipulations délicates et l'emploi des rayons X qui sont à la base de ces méthodes d'analyse et d'investigation de la matière.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. VIII^e édition.

Édité par Verlag Chemie, G.m.b.H., Berlin, 1938.

Les fascicules suivants viennent d'être publiés :

N° 22, *Potassium*. 5^e fascicule, pages 933 à 1074. Un volume 26×18, prix 19,50 RM. On trouve ici la description des préparations et des propriétés : de quelques sels organiques de potassium (acétate, oxalate, tartrate); des composés du potassium avec le silicium, avec le phosphore, avec l'arsenic, avec l'antimoine et avec le bismuth, et des systèmes dans lesquels ils entrent. La bibliographie est arrêtée en Décembre 1937.

N° 25, *Césium*. 1^{er} fascicule, pages 1 à 104. Un volume 26×18, prix 12 RM. Presque exclusivement réservé aux propriétés physiques du métal, et aux connaissances actuelles relatives à l'atome et à la molécule de césium, ce volume contient encore la description de la préparation et des propriétés chimiques de l'élément. La bibliographie est arrêtée en Décembre 1937.

N° 27, *Magnésium*. 2^e fascicule, pages 201 à 330. Un volume 26×18, prix 15,75 RM. Les préparations et les propriétés physiques et chimiques des composés du magnésium avec le soufre, avec le sélénium, avec le tellure, avec le bore, avec le carbone (carbure et carbonates), ainsi que la description des systèmes dans lesquels ils interviennent, font l'objet de ce volume. La bibliographie est arrêtée en Décembre 1937.

N° 63, *Ruthénium*. Un volume 26×18 de 124 pages, prix 16,50 RM. Ce premier volume sur les métaux de la mine de platine concerne l'ensemble de la physique et de la chimie du ruthénium. Une large place est faite à la description des complexes, tant minéraux qu'organiques. La bibliographie est arrêtée en Décembre 1937.

M. DASSIÈRE.

Le Gallium. Un exposé critique des résultats et des contributions expérimentales. EINGERS H., Université de Kiel.

L'auteur a suivi autant qu'il était possible l'ordre chronologique; son exposé est clair et bien présenté. On y trouve toutes les données expérimentales physiques ou chimiques qu'on peut considérer à l'heure actuelle comme définitivement acquises. On passe encore en revue les possibilités d'utilisation pratique du gallium et de ses combinaisons. Enfin l'ouvrage est terminé par une bibliographie extrêmement complète de tous les livres et publications concernant cet élément.

BONNEMAN.

PHÉNOMÈNES D'OXYDATION ET DE RÉDUCTION DANS L'ÉLECTROLYSE PAR ÉTINCELLE

**Conférence faite devant la Société chimique de France,
à l'Assemblée Annuelle du 8 Juin 1938,**

Par M. Pierre JOLIBOIS,

Professeur à l'École des Mines

Lorsque l'on considère l'électrolyse d'un composé binaire comme le chlorure de sodium, la séparation en éléments qui se produit n'éveille aucune idée directe d'oxydation ou de réduction. C'est seulement par la connaissance des propriétés chimiques des corps prenant naissance à l'anode ou à la cathode que l'on peut dire que l'un des produits donne des réactions de réduction et l'autre des réactions d'oxydation. Il n'en est pas tout à fait de même dans les solutions aqueuses que nous considérons à peu près exclusivement aujourd'hui. L'oxydation et la réduction jouent ici un rôle primordial qui semble dû à la présence du dissolvant. Cette double fonction d'une électrolyse a été peu mise en évidence par les théories déjà anciennes des ions, envisagées à la manière d'Arrhénius et d'Ostwald; dans ces théories, les ions étaient considérés comme les seuls facteurs du transport de courant et des réactions chimiques, à peu près indépendamment du dissolvant dont la nature n'était jamais précisée dans ces schémas un peu rudimentaires.

Je voudrais montrer dans cette conférence comment l'électrolyse sans électrodes métalliques peut nous éclairer sur le mécanisme de l'électrolyse à électrodes plongeantes, en faisant intervenir la nature du dissolvant et en donnant aux phénomènes d'oxydation et de réduction un rôle prépondérant.

L'électrolyse par l'intermédiaire d'une étincelle électrique a déjà été l'objet d'un certain nombre d'études. Il semble que ce soit Gubkiu qui le premier l'ait réalisée et ait constaté qualitativement un dépôt d'oxyde à la cathode qu'il a interprété comme provenant de l'oxydation ultérieure du métal. Plus tard, Makowetzki, Haber, Klemenc, Cousins ont poursuivi ces études et ont remarqué à l'anode une production assez importante d'eau oxygénée et de composés peroxydés, avec l'acide sulfurique en particulier.

Nous avons entrepris d'étudier systématiquement l'électrolyse

par l'étincelle et nous avons tout d'abord réalisé une série d'expériences dans lesquelles nous avons expérimenté sur des solutions de sulfate de cuivre.

Le montage adopté était très simple ; on fait communiquer deux bechers par un siphon de verre. On plonge dans l'un d'eux un électrode de platine et à la surface de l'autre on fait affleurer une petite boule de platine fondue au bout d'un fil du même métal. Une différence de potentiel d'environ 6.000 volts suffit pour amorcer une étincelle. Lorsque le courant est établi, le voltage entre l'électrode et le liquide se maintient très régulièrement à plusieurs centaines

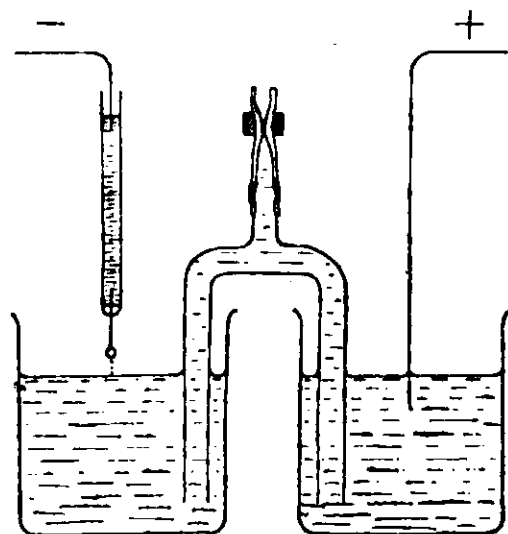


Fig. 1.

Montage simple avec siphon.

de volts et le courant reste très constant grâce à la résistance du siphon et à celle d'un rhéostat spécial isolé pour la haute tension. Un milliampèremètre permet de constater la régularité du courant qui, dans nos expériences a été réglé à un milliampère près de 10 à 70 milliampères. Nous avons utilisé comme sources de courant HT soit une dynamo soit un montage par kenotron, régularisé au moyen d'un condensateur de plusieurs μf .

Electrolyse avec l'étincelle cathode (liquide positif).

L'expérience ainsi montée évolue de la manière suivante : on relie le liquide au pôle positif ; l'étincelle éclate entre la surface du liquide et la cathode ; avec une solution de sulfate de cuivre on aperçoit au pied de cette étincelle un précipité blanc qui peu à peu se rassemble au fond du vase. Dans le becher positif le liquide devient acide. Avant de nous livrer à une interprétation possible du phénomène, notre premier soin a été de voir si la loi de Faraday peut s'appliquer à un tel dépôt. Nous allons examiner de suite quelles sont les précautions à prendre pour vérifier cette loi.

Composition du précipité. — Le dépôt blanchâtre qui se forme ainsi au sein d'une solution étendue de sulfate de cuivre n'est pas

de l'oxyde pur; on peut s'y attendre. En effet l'oxyde réagit sur le sel dissous pour donner naissance à un sel basique. Il est donc nécessaire, pour voir dans quelles limites s'applique la loi de Faraday, d'effectuer certaines corrections au poids du solide recueilli. La matière provenant du passage du courant a une composition que l'on peut écrire $\text{CuO}, n\text{SO}_4\text{Cu}$. Les ampères qui ont traversé le liquide correspondent à l'oxyde mis en liberté et non à la portion de sel neutre qui est entraînée avec lui. Il convient donc d'analyser le précipité pour en déduire par la connaissance du poids de SO_4 la partie de cuivre équivalente que l'on doit déduire du cuivre total. C'est cette différence qui est à attribuer au passage du courant. Il faut également opérer en liqueur assez étendue car on ne saurait laver un tel précipité; en effet ce lavage peut amener des phénomènes d'hydrolyse et changer la composition du corps produit en y introduisant un excès d'oxyde qui ne serait pas dû au dépôt par électrolyse.

Acidité parasite à la cathode. — Toutes ces expériences d'électrolyse surtout avec des sels dont l'anion est du type SO_4 amènent à l'anode une acidité que l'on peut prévoir normalement par suite du transport des ions SO_4 . Mais on constate expérimentalement qu'il apparaît aussi une acidité à la cathode ou plus exactement que l'alcalinité qui s'y révèle est très inférieure à celle que la loi de Faraday permet de prévoir. Dans des essais exécutés avec de la soude pure nous avons pu constater, comme autrefois Makowetzky l'avait fait, en faisant des dosages d'azote qu'il se fixait sous forme de nitrates et de nitrites une acidité qui atteint 40 0/0 du nombre d'atomes grammes correspondant au dépôt faradique. Il est très facile d'attribuer cette fixation d'azote à l'action de l'étincelle dans l'air comme cela est classique. Aussi pour éliminer cette cause d'erreur, nous avons dû employer un appareillage grâce auquel l'étincelle éclate dans une petite cloche parcourue par un courant de gaz inerte. En employant de l'hydrogène pur ou de l'oxygène qui dans ces conditions ne peuvent donner de produits acides avec la vapeur d'eau nous avons obtenu des dépôts d'oxydes qui diffèrent peu en poids de ce que permet de calculer la loi de Faraday. Avec le cuivre, avec l'argent nous avons ainsi mesuré des rendements faradiques de l'ordre de 97 0/0.

Diffusion anodique. — Il est d'autre part indispensable que l'acidité qui normalement se transporte à l'anode ne puisse diffuser dans le compartiment cathodique. C'est la raison pour laquelle le siphon qui réunit les deux récipients anodiques et cathodiques doit plonger dans un vase qui contient à l'état de précipité humide la matière qui se dépose par étincelle cathodique; en général ce sera l'oxyde humide du métal dont le sel est en solution; au contact de la solution il se transforme en sel basique, mais cela importe peu, il jouera aussi bien son rôle d'empêcher tout transport d'acidité.

On constate parfois qu'au cours de l'électrolyse par étincelle à la surface d'un liquide non agité, il se forme des particules irisées à aspect métallique. Cela se produit en particulier lorsque le même grain d'oxyde est continuellement atteint par l'étincelle. Il se transforme alors en métal et l'électrolyse se poursuivant non plus par

une étincelle qui touche la surface du liquide mais avec un fragment métallique comme intermédiaire, on a dans ce cas un dépôt d'oxyde mélangé de métal. Naturellement ce phénomène est d'autant plus facile à constater que l'oxyde est plus facile à réduire. Ainsi

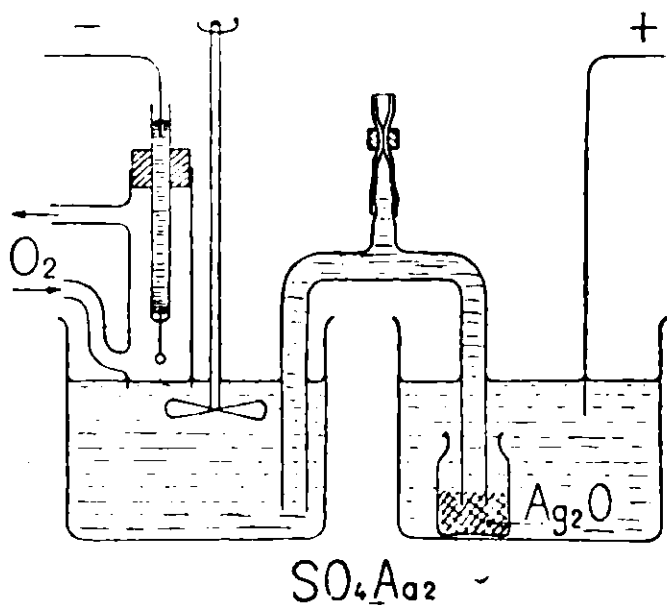


Fig. 2.

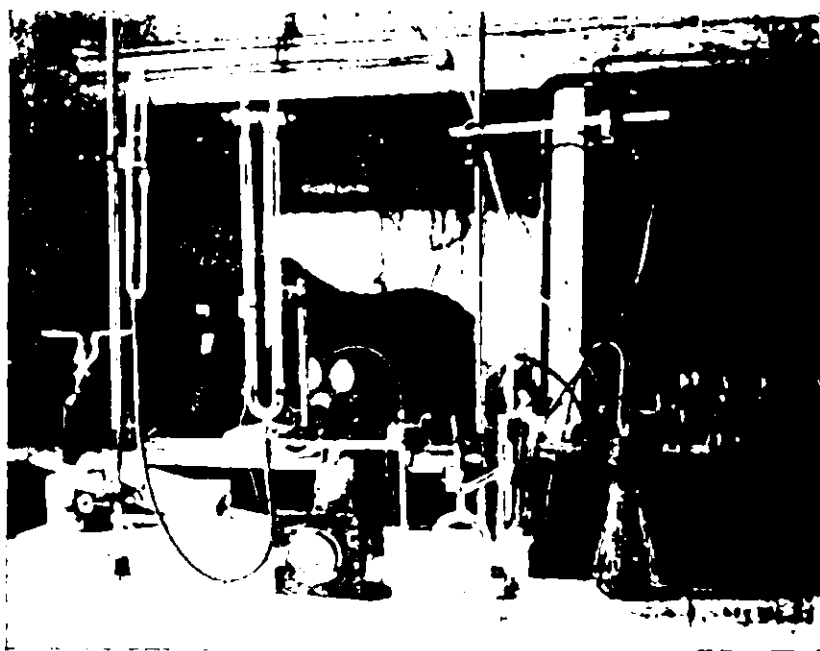
Dispositif complet, 1^{er} schéma

Fig. 3.

Photo de l'appareil réel.

dans le cas de l'argent, en solution de sulfate d'argent non agitée, nous avons obtenu des précipités d'oxyde d'argent contenant jusqu'à 20 0/0 de métal. Aussi est-il indispensable lorsque l'on désire obtenir dans sa pureté le phénomène d'électrolyse par étincelle d'agiter le liquide dans le compartiment où se forme le dépôt.

Les figures 2 et 3 montrent d'une part le schéma de l'appareil et d'autre part la façon dont il a été réalisé pratiquement :

Résultats obtenus.

Le précipité qui se forme est recueilli dans le becher cathodique suivant les techniques habituelles de l'analyse quantitative. De cette manière nous avons pu constater que la loi de Faraday se vérifie d'une manière assez exacte pour des ions métalliques fort dissemblables les uns des autres. Avec les métaux comme l'argent une légère portion du dépôt passe à l'état métallique ce que nous avons reconnu par son insolubilité incomplète dans l'acide acétique étendu. Avec le cuivre, le nickel le précipité est mélangé d'une proportion très importante de sel basique, ce qui n'exclut nullement après analyse du précipité de vérifier la loi de Faraday et de n'attribuer à l'électrolyse que l'oxyde n'appartenant pas au sel neutre. Le sulfate de magnésium en solution diluée ne donne pas de sels basiques avec la magnésie, et nous avons obtenu un précipité de magnésie correspondant exactement au dépôt de Faraday.

Au cours de ces expériences mon collaborateur, M. De Beco, a constaté que les oxydes qui se décomposent ainsi en milieu agité ont une certaine tendance à se mettre facilement en solution colloïdale ou en sursaturation sous forme de sel basique. Au bout d'un temps plus ou moins long le sel basique formé au détriment de la solution finit par se déposer et on peut ainsi obtenir des résultats exacts relativement au rendement électrique de l'électrolyse.

Interprétation des résultats. — Le fait que l'électrolyse de sels d'argent donne naissance à des oxydes au lieu de métal nous a vivement frappé. Etant donné les habitudes acquises, il était naturel d'interpréter nos expériences en admettant que du métal finement divisé s'oxydait au contact de l'air ou de l'eau ; on pouvait même à la rigueur supposer que le métal commence par se déposer sous une forme activée particulièrement apte à s'oxyder. Mais dans le cas de métaux particulièrement inoxydables comme ceux que nous venons de citer, cette hypothèse était contradictoire avec les données de la mécanique chimique. Nous avons donc envisagé le problème sous un autre jour tout à fait conforme à celui sous lequel se présente la constitution des électrolytes telle que les physiciens modernes l'ont établie.

Admettons avec eux que les ions sont entourés de molécules d'eau, liquide essentiellement polaire. Sous l'influence du champ électrique les particules soumises à l'électrolyse s'orientent pour présenter à la base de l'étincelle l'hydrogène comme premier point touché par le courant. La rupture électrochimique se fera donc entre H et OH. Ce dernier ion chargé négativement, en contact avec l'ion argent chargé positivement, donnera la combinaison neutre Ag_2O ou $1/2 \text{Ag}_2\text{O} + 1/2 \text{Ag}_2\text{O}$ qui constitue notre précipité visible. L'hydrogène chargé positivement est entraîné hors du liquide avec une grande force vers la cathode dans un champ électrique de l'ordre de plus de 1.000 volts par centimètre. Il échappe ainsi à toute réaction dans l'électrolyte et brûle dans l'air.

Plusieurs expériences sont venues confirmer notre manière de voir.

D'abord l'oxydation par l'air ne saurait être envisagée puisque le dépôt de sel basique de cuivre exempt de métal se produit aussi bien lorsque l'on fait éclater l'étincelle dans une atmosphère d'hydrogène.

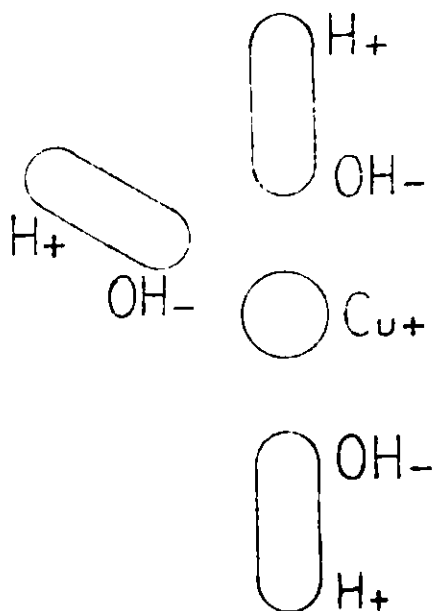


Fig. 4.

Schéma des ions entourés d'eau.

Ensuite lorsque l'on examine le spectre de l'étincelle obtenue à la surface d'une solution très concentrée de sulfate de cuivre on n'aperçoit même pas les raies ultimes du cuivre. Si l'ion cuivre n'était pas protégé par son cortège de molécules d'eau, il devrait sortir du liquide dans le champ électrique qui lui est offert, champ beaucoup plus important que ceux dans lesquels il se meut à l'intérieur d'une électrolyte. Or le spectre ne nous montre que les bandes

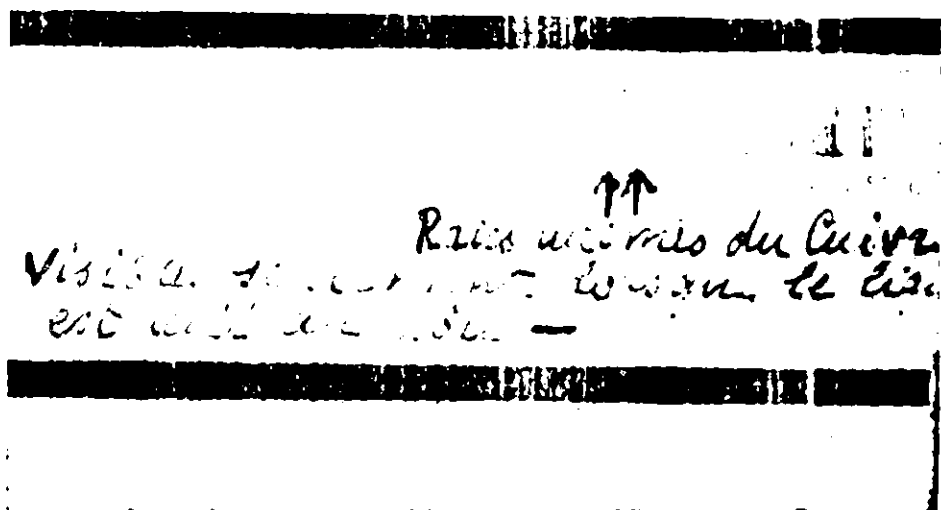


Fig. 5.

Spectre de l'étincelle cathodique.

de l'azote, les bandes de la vapeur d'eau et les raies de l'hydrogène. L'apparence spectroscopique du phénomène correspond à une répulsion du cuivre alors que d'après le signe des charges, il devrait y avoir attirance.

Nous avons voulu démontrer encore d'une manière plus directe la réalité du phénomène élémentaire dicté par notre hypothèse.

Au lieu de la simple couche d'eau située à la surface de l'électrolyte, nous pouvons en versant avec précaution de l'eau distillée au-dessus de la solution d'électrolyse, réaliser cette dernière par l'intermédiaire d'électrode en eau distillée.

On laisse plonger les électrodes dans l'eau ; il se dégage de l'hydrogène au pôle négatif et l'électrolyse qui nous intéresse se passe à la surface de séparation.

On a ainsi réalisé une expérience dans laquelle le courant arrive aux ions après avoir traversé une couche d'eau considérable par rapport aux dimensions atomiques.

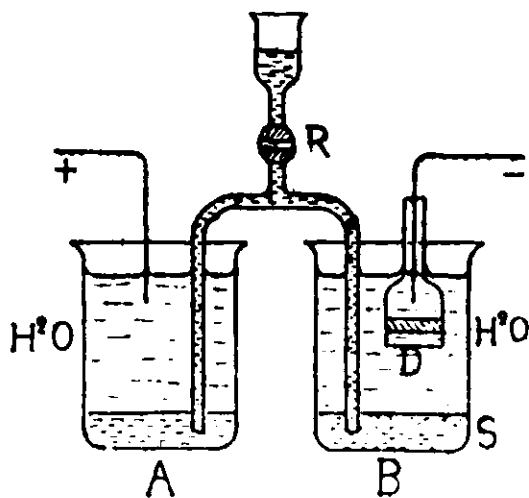


Fig. 6.

Electrode à eau distillée.

On retrouve bien ainsi le phénomène constaté dans l'électrolyse par étincelle ; à la surface de séparation de l'eau et de la solution on aperçoit dans le cas du sulfate de cuivre un dépôt d'oxyde hydraté. Très vite l'expérience prend une allure plus complexe par suite du transport de l'oxyde au voisinage des électrodes par cataphorèse. On l'empêche de se produire et on recueille de l'oxyde pur en interposant entre l'électrode métallique et le bain une plaque de verre fritté qui empêche le précipité d'atteindre le pôle négatif.

Il est à remarquer qu'un tel montage met en évidence la séparation expérimentale d'un sel en oxyde acide et en oxyde basique ; on doit se réjouir qu'elle n'ait pas été réalisée plus tôt, car elle aurait servi de mauvais argument aux détracteurs de l'hypothèse des ions dont la réalité semble aujourd'hui démontrée expérimentalement par l'absence en solution, de molécules type ClK en effet invisibles dans l'effet Raman.

La réduction à la cathode. — Les différentes expériences que nous venons d'interpréter peuvent nous donner l'idée que le phéno-

mène de l'électrolyse cathodique est le résultat de la superposition de deux réactions que l'artifice de l'étincelle ou de l'eau distillée permet de séparer. Avec l'électrolyse par étincelle un champ puissant attire l'hydrogène chargé en dehors du liquide en ne nous laissant voir que le dépôt d'oxyde ; dans le dispositif à électrodes d'eau les deux réactions sont séparées par une épaisse couche d'eau mais sont visibles toutes deux : à la surface de séparation des liquides le dépôt d'oxyde et au contact de l'électrode le dégagement d'hydrogène.

Cette conception de l'électrolyse nous permet donc de l'appliquer au cas de l'électrode plongeante habituelle. Alors les deux réactions toujours superposées dans le temps, le sont également dans l'espace et nous pouvons dire : le dépôt d'un métal par électrolyse est le produit de la réduction d'un oxyde par l'hydrogène qui se dégage par électrolyse du dissolvant.

Cette nouvelle manière de voir explique certains faits connus de l'électrolyse ; les remarques qui suivent permettent de s'en rendre compte :

1° Il faut pour obtenir un dépôt conforme à la loi de Faraday se placer dans des conditions rigoureusement définies de bain électrolytique ; on sait les difficultés qu'il y a pour utiliser avec précision un voltamètre à argent. L'appareil de mesure du courant au moyen du dépôt de mercure exige l'emploi d'une solution d'iodomercurate de potassium. Si le dépôt de métal se faisait sans aucune réaction secondaire presque n'importe quel sel et n'importe quelle condition expérimentale pourraient convenir ;

2° Les métaux obtenus par électrolyse contiennent souvent une quantité très importante d'hydrogène. Il faut donc admettre forcément que l'eau a été décomposée pour former l'hydrogène nécessaire. On voit donc que dans notre hypothèse du métal produit d'une réaction secondaire par réduction de l'oxyde il faut décomposer plus d'eau qu'on ne produit d'oxyde. C'est donc que dans les cas étudiés pratiquement l'électrolyse du dissolvant est intervenue forcément ;

3° Il est plus que probable que l'hydrogène qui se dégage par électrolyse est à l'état atomique. On sait en effet que les lames de fer se laissent traverser par lui alors qu'elles sont imperméables à l'hydrogène moléculaire, l'hydrogène électrolytique réduit le chlorure d'argent en milieu liquide ce que ne fait pas un courant d'hydrogène. Le gaz électrolytique à grande puissance de réaction, réduit à la température ordinaire en milieu hydraté les oxydes faciles à réduire qui sont précisément ceux qui correspondent au dépôt des métaux dans les électrolyses habituelles ;

4° Les conditions physiques et en particulier l'acidité du milieu jouent dans l'électrolyse habituelle un rôle des plus importants. Prenons le cas du sulfate de cuivre. En milieu très étendu et peu acide l'électrolyse donne naissance à un dépôt d'hydroxyde de cuivre. En milieu peu acide, tamponné à un P_H de l'ordre de 6 comme cela se passe dans l'électrolyse des sels organiques de cuivre le dépôt est constitué en majorité par de l'oxyde cuivreux. Au contraire en

milieu nettement acide on obtient du cuivre métallique ; c'est le cas du dépôt classique du cuivre en chimie analytique.

Il devient très simple de dire avec l'hypothèse de la réduction que la réaction : $(\text{HO})_2\text{Cu} + 2\text{H} = \text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$ est catalysée par l'acide du milieu avec un arrêt à la composition Cu_2O pour des acidités moyennes.

On serait amené à dire que les innombrables recettes de la galvanoplastie correspondent à la *recherche des meilleures conditions de réduction par l'hydrogène atomique formé par électrolyse*.

Electrolyse avec l'étincelle anode (Liquide négatif).

Le liquide négatif. — Si l'on recommence les expériences précédentes en inversant les pôles et en reliant le liquide au pôle négatif, les phénomènes ne se présentent pas identiquement inversés. L'électrode de platine qui rougissait si facilement lorsqu'elle était négative, s'échauffe ici beaucoup moins facilement. En appliquant le raisonnement fondé sur la structure hydratée des ions qui nous a permis d'expliquer le mécanisme de l'électrolyse à liquide positif nous sommes également amené à considérer un phénomène double.

D'abord une libération de l'ion OH ; ensuite une apparition d'acidité par combinaison de l'ion H avec un radical acide. L'expérience montre bien qu'il en est ainsi mais elle est ici plus compliquée à interpréter que dans le cas précédent par suite de l'instabilité du radical OH , par suite des phénomènes calorifiques intenses qui prennent naissance au ras du liquide et qui sont dus à la chute cathodique où l'énergie de l'étincelle est concentrée et enfin par suite des réactions secondaires possibles dues au radical OH .

Haber et Klemenc surtout, ainsi que Braunbek ont étudié cette électrolyse et ont ainsi constaté un certain nombre de faits qu'il est bon de rappeler. Ces expérimentateurs ont remarqué que dans une électrolyse sulfurique il se formait, lorsque l'acide est assez concentré, de l'acide persulfurique $\text{S}_2\text{O}_8\text{H}_2$ et de l'acide de Caro SO_5H_2 . Lorsque l'acide est étendu la quantité de ces produits peroxydés est faible mais une proportion importante d'eau oxygénée prend naissance. Ce qu'il y a de remarquable c'est que la proportion de cette dernière atteint quelquefois 400 0/0 du rendement faradique.

La présence d'eau oxygénée dans le cas de l'électrolyse par étincelle est liée à une grande quantité d'ions OH de deux provenances différentes ; les uns sont libérés par l'électrolyse des molécules d'eau qui entourent les ions ; les autres sont le résultat de la dissociation de l'eau suivant la réaction $\text{H}_2\text{O} = \text{OH} + \text{H}(\text{I})$ à l'endroit même où l'étincelle frappe le dissolvant et où l'énergie est fortement concentrée par suite de la localisation en ce point de presque toute la différence de potentiel (350 volts dans les expériences de Klemenc). Les réactions chimiques observées quelles qu'elles soient, peuvent toujours s'interpréter par la présence simultanée d'ions OH , d'un

acide, et d'hydrogène actif provenant de la réaction (I). La présence de ce dernier semble démontrée par des expériences de Klemenc sur la réduction du chlorate de potassium et de l'acide perchlorique à l'anode alors que dans cette région de l'électrolyte on constate généralement une oxydation. Ceci semble une preuve directe de la réaction de décomposition de l'eau par la chute cathodique avec emploi immédiat de l'hydrogène qui en résulte.

Dans un milieu fortement acide l'ion OH se détruit immédiatement en donnant de l'eau et de l'oxygène atomique ce qui explique dans ces conditions la formation des acides peroxydés de l'acide sulfurique.

Dans un milieu peu acide les ions OH se combinent à eux-mêmes pour donner de l'eau oxygénée. Cette dernière peut réagir sur l'acide formé lorsqu'il est réducteur. De même que nous avons vu dans le chapitre précédent que l'on peut considérer le dépôt de métal par électrolyse comme une réaction secondaire, ici encore l'apparition d'un métalloïde comme l'iode peut être considéré comme le résultat de l'action secondaire d'un acide comme HI sur l'eau oxygénée ou sur les ions OH avant leur recombinaison.

Lorsque nous comparons ces résultats à ceux de l'électrolyse ordinaire avec électrode de platine, nous constatons que la différence la plus importante réside dans l'absence presque totale d'eau oxygénée dans ce cas, comme si la paroi de l'électrode exerçait une action catalytique sur la décomposition de l'eau oxygénée en oxygène et eau ou comme si la réaction du radical OH sur lui-même se produisait dans ces conditions suivant l'équation $2\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$.

Étude spectroscopique de l'électrolyse anodique. — Depuis très longtemps et en particulier depuis les travaux de Lecoq de Bois-Baudran on sait que pour obtenir le spectre du métal contenu dans la solution il importe que le liquide soit négatif. En 1929, Cousins a montré que l'étincelle obtenue dans ces conditions contenait le spectre de bande du radical OH et les raies de l'hydrogène atomique ainsi que celle de O (I) et de O (II). Nous avons été frappés par le fait paradoxal en apparence de l'apparition des raies du métal sortant de la solution en sens inverse de celui qui semblait imposé par la charge de l'ion correspondant. Aussi avons-nous cherché à étudier la structure même de l'étincelle. Nous y sommes parvenus en projetant l'image de celle-ci sur la fente d'un spectrographe stigmatique.

Nous avons remarqué sur nos clichés un phénomène qui ne semble pas avoir été annoncé antérieurement.

On peut ainsi apercevoir sur les clichés un spectre filiforme de l'oxygène et de l'hydrogène atomiques, les bandes de OH et de N, occupant toute la hauteur du spectre et enfin des raies du métal d'une longueur moyenne.

Le spectre filiforme correspond à une tache plate formée sur l'électrolyte à l'endroit atteint par l'étincelle. La raie H y possède une intensité spécialement grande.

L'étincelle proprement dite est constituée par un trait de feu qui occupe toute la hauteur de l'étincelle (raies longues sur les clichés) ; il est facile d'y reconnaître les nombreuses bandes de l'azote et de

la vapeur d'eau. Cette partie de l'étincelle anodique est identique à celle qui lui correspond dans l'étincelle cathodique.

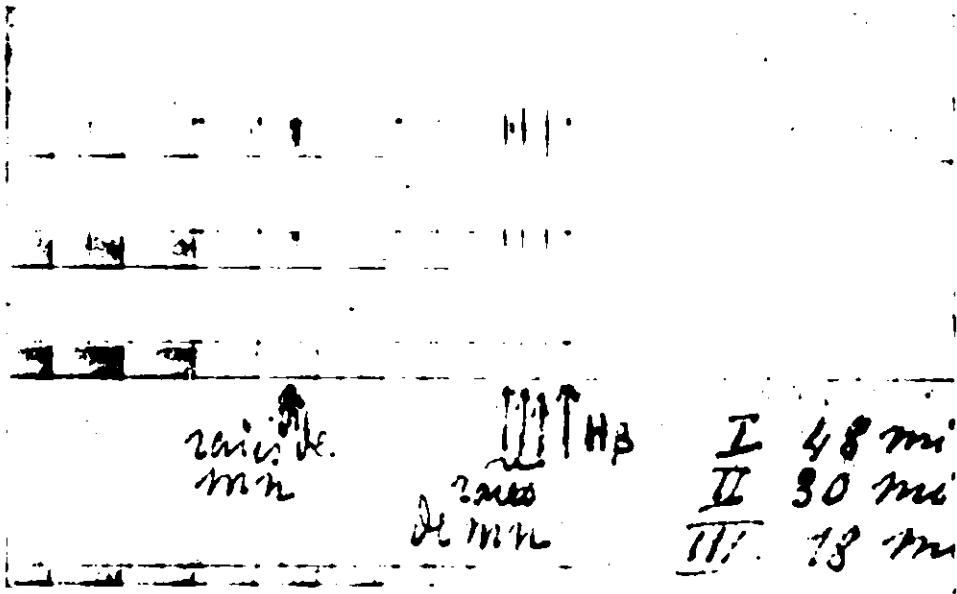


Fig. 7.

Structure du spectre anodique sur SO_4Mn .

Il y a de plus dans les spectres examinés des raies qui n'occupent pas toute la hauteur du spectre et qui correspondent à une lumière prenant naissance au ras du liquide et cessant plus bas que l'électrode de platine. Ces caractères sont suffisants pour donner à cette luminosité le nom d'auréole. C'est dans cette auréole que sont localisées les raies spectrales. La hauteur de cette auréole est fonction

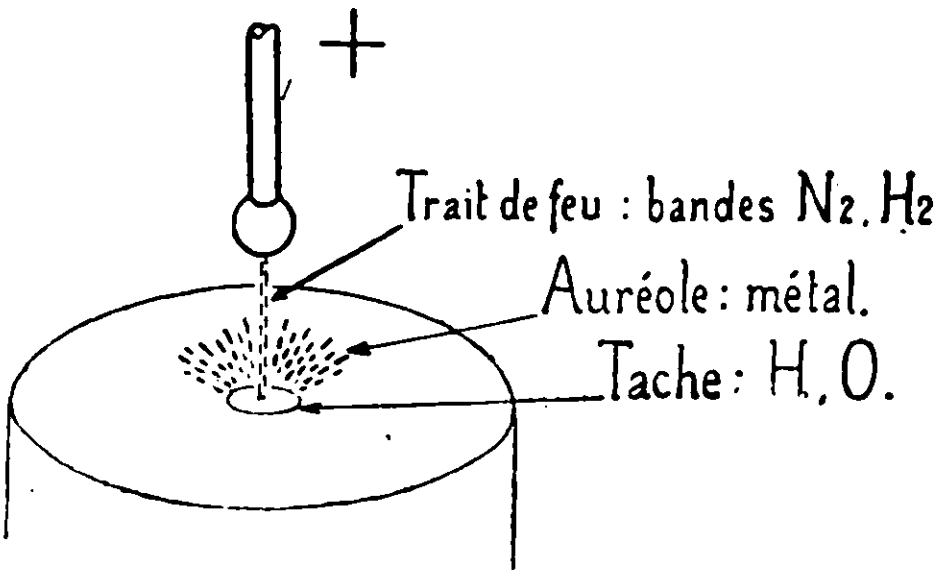


Fig. 8.

Auréole.

de l'intensité du courant : à peine visible pour une intensité de 12 milliampères, elle atteint pour 50 milliampères la hauteur de

l'étincelle, c'est-à-dire 4 millimètres environ dans nos expériences.

Lorsque l'on regarde un cliché ainsi obtenu avec du sulfate de manganèse par exemple, on est frappé de la simplicité du spectre du métal qui correspond certainement pour cette raison à un faible état de l'excitation de l'atome. Alors que l'on sait que les spectres d'étincelle sont généralement plus riches en raies que les spectres d'arc. Nous avons été ainsi amenés à conclure que ce spectre est un spectre de flamme dont la genèse est la suivante : l'étincelle touchant l'électrolyte décompose l'eau en donnant lieu à un phénomène calorifique intense amenant la pulvérisation de la solution qui de cette manière pénètre dans la flamme. Le principal effet qui se produit sur cette tache cathodique est comme nous l'avons déjà vu une mise en liberté du radical oxydant OH. Ce dernier ne pouvant subsister à l'état libre donne dans le cas de l'électrolyse par étincelle la réaction principale $2\text{OH}=\text{H}_2\text{O}_2$, en milieu aqueux peu concentré en acide fort.

Cette réaction dégage d'après les calculs cités dans un mémoire de Klemenc 91 calories au lieu de 115 calories dans la combustion de l'hydrogène moléculaire. C'est donc également une véritable combustion et il ne paraît pas étonnant que nous ayons ainsi un spectre de flamme. Ceci est nettement visible dans le spectre d'une

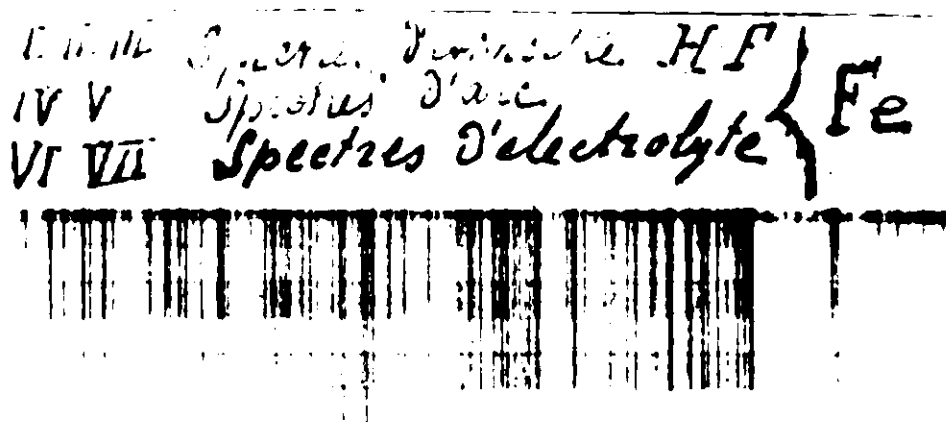


Fig. 9.

Spectre d'une solution de chlorure ferrique.

étincelle jaillissant à la surface d'une solution concentrée de chlorure ferrique. On obtient ainsi un nombre très restreint de raies.

On voit donc que les expériences spectroscopiques sont en plein accord avec les hypothèses que nous avons émises sur le mécanisme du phénomène anodique.

Conclusion. — On peut dire en résumé que l'électrolyse par étincelle nous montre que le phénomène est décomposable en deux parties distinctes : une mise en liberté de base et d'hydrogène du

côté cathodique, un dégagement d'acide et de radical OH du côté anodique.

Cette constatation très simple nous permet d'expliquer les phénomènes de l'électrolyse habituelle au moyen des réactions dues aux corps apparaissant par électrolyse éventuellement au contact d'une paroi métallique pouvant modifier par catalyse la vitesse de formation des diverses combinaisons possibles.

Cette façon de voir à l'avantage de ne pas négliger la présence du dissolvant qui constitue la partie prépondérante de l'électrolyte et qui, par ses constituants ioniques H et OH impose aux réactions d'électrolyse le sens d'une réduction à la cathode et d'une oxydation à l'anode.

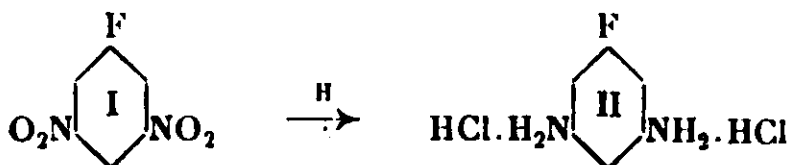
MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 162. — Sur quelques nouveaux dérivés fluorés aromatiques (II); par M^{me} A. CANNONI de DEGIORGI et Enrique V. ZAPPI.

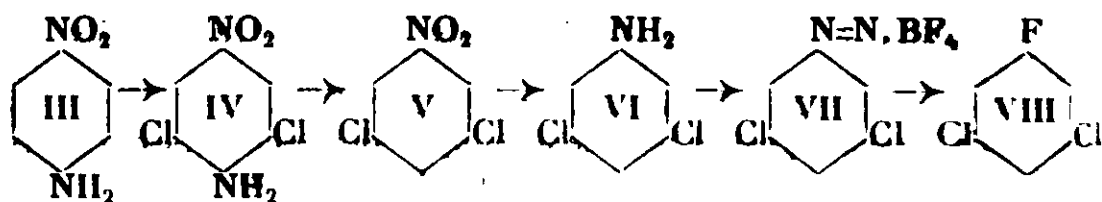
(5.5.1938.)

Dans ce mémoire nous présentons trois dérivés fluorés qui ne figurent pas dans la littérature; ce sont le *fluor-1 diamino-3.5 benzène chlorhydrate* (II), le *fluor-1 dichloro-3.5 benzène* (VIII) et le *fluor-1 chloro-3 nitro-5 benzène* (XIII).

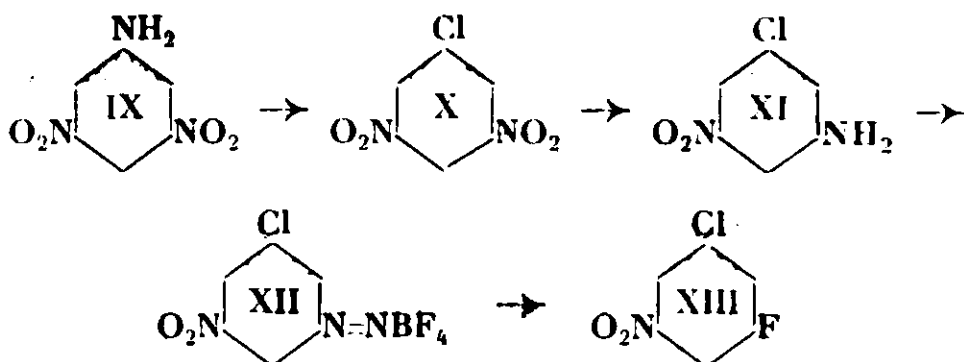
Le chlorhydrate du *fluor-1 diamino-3.5 benzène*, a été préparé en réduisant le *fluor-1 dinitro-3.5 benzène* (I) par l'étain et l'acide chlorhydrique :



Pour arriver au *fluor-1 dichloro-3.5 benzène* (VIII) nous avons commencé par chlorurer la *p*-nitraniline (III) en la transformant dans la dichloro-2.6.4 nitro-aniline (IV) qui par diazotation a été privée de la fonction amidogène, en donnant le dichloro-1.3 nitro-5 benzène (V). Celle-ci par réduction avec de l'étain et acide chlorhydrique, donna l'amide correspondante (VI) qui fut diazotée et transformée en fluoborate (VII) dont la décomposition thermique donna le *fluor-1 dichloro-3.5 benzène* (VIII), transformations résumées dans les schémas suivants :



Le fluor-1 chloro-3 nitro-5 benzène (XIII) a été obtenu en remplaçant par du chlore, l'amidogène de la dinitro-3.5 aniline (IX), et réduisant par le trisulfure de sodium un des nitro du chloro-1 dinitro-3.5 benzène obtenu (X) ce qui donna la chloro-3 nitro-5 aniline (XI). La diazotation de celle-ci, en présence de la solution d'acide fluoborique nous donna le fluoborate de diazo-1 chloro-3 nitro-5 benzène (XII) qui décomposé par la chaleur forme le fluor-1 chloro-3 nitro-5 benzène (XIII) :



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Fluor-1 dinitro-3.5 benzène (I) $C_6H_5O_4N_2F$.

Ce corps a été préparé selon (1)

Chlorhydrate de fluor-1 diamino-3.5 benzène (II) $C_6H_7N_2F.HCl$.

On chauffe au bain-marie pendant 1 heure, un mélange de 1 g. de (I) avec 10 cm³ d'acide chlorhydrique (d. 1,19) et 10 g. de chlorure stanneux. Après repos de quelques heures il se forme des cristaux du sel double d'étain et du chlorhydrate de la diamine cherchée. Leur solution dans l'eau est traitée par de l'hydrogène sulfuré, pour séparer l'étain et le liquide filtré donne par concentration des cristaux incolores du chlorhydrate de la base. Rendement : 0,5 g.

Analyse. — Dosage de Cl par transformation dans $ClAg$ et pesée. — $C_6H_7N_2F.2ClH$. — Calculé : Cl 35,67. — Trouvé : 35,21.

Par traitement du chlorhydrate avec de la lessive de soude on a isolé la base libre. Celle-ci forme un liquide huileux, jaunâtre qui s'oxyde rapidement en devenant une couleur plus foncée, et qui donne les réactions des *m*-diamines.

(1) A. G. de DEGIORGI, *An. Asoc. Quim. Arg.*, 1935, 23, 4.

Dichloro-2.6 nitro-4 aniline (IV) $C_6H_4O_2N_2Cl_2$.

On part de la *p*-nitroaniline (III) pure de Kahibaum F. 148° en employant le procédé décrit par Witt et Mittler (2).

Dichloro-1.3 nitro-5 benzène (V) $C_6H_3NO_2Cl_2$.

M. A. F. Holleman (3) prépare ainsi cette substance :

Dans une bouillie épaisse formée par un mélange de 21 g. de dichloro-2.6 nitro-4 aniline, avec 75 cm³ d'eau et 20 g. d'acide sulfurique concentré, on verse, d'un seul coup, 36 g. de nitrite de soude et l'on mélange bien. Le tout est porté au bain-marie et chauffé doucement pendant 3/4 d'heure et distillé ensuite avec de la vapeur d'eau.

Les premières portions entraînent l'alcool, il se condense ensuite de l'eau qui contient des gouttes huileuses de (V) dont l'entraînement complet demande beaucoup de temps.

Rendement, 12 g. cristaux (de l'alcool) F. 65°.

Dichloro-3.5 aniline (VI) $C_6H_3NCl_2$.

Ce composé s'obtient aussi par la méthode décrite dans (3). On mélange 9,6 g. de dichloro-1.3 nitro-5 benzène (V) avec 35 cm³ d'acide chlorhydrique ($d = 1,19$) et 15 cm³ d'eau et en chauffant doucement au bain-marie on laisse tomber lentement 18 g. d'étain en grenailles. Lorsque tout le dichloro (V) s'est dissous on laisse monter la température du bain jusqu'à ébullition pendant dix minutes. Après refroidissement il se dépose de beaux cristaux incolores du sel double d'étain et du chlorhydrate de la base. Ces cristaux sont décomposés par une solution à 20 0/0 de soude caustique, ajoutée jusqu'à réaction franchement alcaline. Ensuite le tout est versé dans un ballon et distillé ; l'eau qui passe entraîne la dichloro-3.5 aniline, sous forme d'une huile qui par refroidissement se transforme en une masse cristalline de couleur blanche.

Rendement, 5 g. F. 51°.

Fluoborate de diazo-1 dichloro-3.5 benzène (VII) $C_6H_3N_2Cl_2F_4C$.

Dans 6,5 cm³ d'acide chlorhydrique ($d. 1,19$) additionnés de 6,5 cm³ d'eau, on dissout 4 g. de dichloro-3.5 aniline (VI) qui sont immédiatement transformés en chlorhydrate qui précipite cristallisé. On diazote en ajoutant une solution aqueuse contenant 3,5 g. de nitrite de sodium, en maintenant la température au-dessous de 0°. Dans cette solution du diazoïque l'on verse 9 cm³ d'acide fluoborique à 40 0/0, ce qui détermine la précipitation d'une masse cris-

(2) WITT et MITTLER, *Ber.*, 1903, 36, 4391.

(3) M. A. F. HOLLEMAN, *Rec. Trav. Chim., Pays-Bas*, 1904, 23, 366.

taille blanche qui est filtrée et lavée premièrement avec de l'acide fluoborique dilué et après avec de l'alcool et de l'éther.

Le fluoborate (VII) séché à l'air prend une couleur légèrement rosée.

Rendement 5 g. Point de décomposition, 170°, 5-180°.

Analyse. — Dosage du N diazoïque par décomposition avec SO_2H_2 dilué. $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{F}_2\text{B}$. — Calculé N de $(-\text{N}=\text{N}-)$, 11,11. — Trouvé : 11,15.

Fluor-1 dichloro-3.5 benzène (VIII) $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{F}$.

La décomposition du fluoborate (VII) doit être effectuée dans un ballon de distillation de 100 cm³ de capacité, dont la tubulure est introduite dans le col d'un autre ballon semblable refroidi avec le mélange neige-sel, et relié avec la trompe d'eau.

On chauffe le ballon qui contient le fluoborate (VII) lequel commence à se décomposer; à mesure que la décomposition s'avance le fluor-1 dichloro-3.5 benzène formé se condense dans le ballon refroidi et les vapeurs de fluorure de bore, ainsi que l'azote sont entraînés à la trompe.

La décomposition finie, on dissout le produit dans l'éther; cette solution est lavée avec de la soude caustique diluée, puis avec de l'eau, et, après avoir été séchée par du sulfate de sodium, distillée à la température la plus basse possible afin d'en séparer l'éther.

Il reste un liquide huileux, à l'odeur légèrement aromatique; très volatil, entraînable par la vapeur d'eau qui est le fluor-1 dichloro-3.5 benzène (VIII).

Rendement, 5 g. de fluoborate donnent 1,5 g. de (VIII).

Ce produit dissout la paraffine.

Analyse. — $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{F}$. — Calculé C : 43,45; H 1,82. — Trouvé : C 43,7. H 2,01.

Chloro-1 dinitro-3.5 benzène (X) $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}$.

Nous avons suivi les indications de Bader (4) tout en partant de la dinitro-3.5 aniline (IX) déjà préparée antérieurement par nous (5).

On dissout 8 g. de cette substance dans 38 cm³ d'acide chlorhydrique (d. 1,19) mélangés avec leur volume d'eau. Lorsque la température diminue le chlorhydrate de la base précipite. On le diazote en additionnant une solution de 4 g. de nitrite de sodium, et en maintenant la température entre 0° et -5°.

La solution diazoïque est versée dans une autre solution bouillante de 5 g. de chlorure cuivreux, récemment préparé, dissous dans 50 cm³ d'eau. On continue à chauffer encore pendant 20 minutes, après quoi on laisse refroidir. Le chloro dérivé (X) surnage comme une huile dense et obscure, qui est séparée par agitation avec de l'éther de pétrole. Par évaporation de ce dissolvant avec le chloro-

(4) BADER, *Ber.*, 1891, 24, 1655.

(5) M^{me} DEGIORGI et ZAPPI, *Bull. Soc. Chim. France*, 1937, 4, 1642; *Ass. Quim. Arg.*, 1936, 25, 128.

dinitro-3.5 benzène (X) est recueilli sous forme de petits cristaux blanc-jaunâtres. F. 53°. Rendement, 5 g.

Chloro-3 nitro-5 aniline (XI) $C_6H_5N_2O_2Cl_2$.

La préparation de cette substance, selon la littérature est effectuée par réduction du chloro-1 dinitro-3.5 benzène (X) au moyen du sulfhydrate d'ammonium (6).

Nous avons préféré réduire au trisulfure de sodium (7) qui nous est apparu le plus commode.

On prépare le trisulfure en ajoutant 1,4 g. de soufre pulvérisé à 9,6 g. de monosulfure de sodium dissous dans 10 cm³ d'eau.

Cette solution est versée lentement dans une autre, contenant 8 g. du chloro-1 dinitro-3.5 benzène (X) dans 300 cm³ d'alcool éthylique de 96°, et chauffée à l'ébullition au bain-marie.

La solution alcoolique prend une teinte brun-rougeâtre et après 30 minutes on laisse refroidir. Au fond du ballon on observe des cristaux de thiosulfate et après quelques heures on filtre et ajoute de l'eau au liquide filtré ce qui précipite des flocons brun-jaunâtres de (XI). Le produit se purifie par dissolution de l'acide chlorhydrique dilué et reprécipitation avec de l'ammoniaque.

Le produit cristallisé dans l'eau forme des aiguilles orangées. F. 131°. Rendement, 2,5 g.

Fluoborate de diazo-1 chloro-3 nitro-5 benzène (XII) $C_6H_3O_2N_3ClF_4B$.

On dissout 5 g. de chloro-3 nitro-5 aniline (XI) dans 24 cm³ d'acide chlorhydrique dilué (1 : 1), le chlorhydrate qui se précipite est diazoté à 0° par une solution aqueuse contenant 2,5 g. de nitrite de sodium.

En ajoutant à la solution diazoïque 10 cm³ d'acide fluoborique au 40 0/0, il se forme une bouillie de fins cristaux jaune-brunâtres qui sont filtrés et lavés, premièrement avec de l'acide fluoborique dilué, et ensuite avec de l'alcool et l'éther.

Rendement, 6 g. Séché sur SO₄H₂, ils ont pour point de décomposition, 190-195°.

Analyse. — Dosage du N₂ diazoïque, par décomposition avec SO₄H₂ dilué. — $C_6H_3O_2N_3ClF_4B$. — Calculé N de (-N=N-) : 10,32. — Trouvé : 10,11.

Fluor-1 chloro-3 nitro-5 benzène (XIII) $C_6H_3O_2NCIF$.

Le fluoborate (XII) est décomposé dans un ballon de Kjeldahl, chauffé à 200° dans un bain d'huile. La réaction progresse lentement et lorsqu'elle est terminée on obtient le produit cherché, sous forme d'un liquide huileux, qui est entraîné par la vapeur d'eau. La couche inférieure, est entraînée avec de l'éther; lavée à l'eau

(6) COHEN et MAC CANDLISH, *J. Chem. Soc.*, **87**, 1264.

(7) M^{re} DEGIORGI et ZAPPI, *loc. cit.* p. 1638.

alcaline, puis à l'eau; séchée avec du sulfate de sodium et distillée.

Huile incolore, d'une odeur faiblement aromatique, ressemblant à celle du *m*-chloro-nitro-benzène. $E_{b_{762}}$: 198-200°.

Analyse. — $C_8H_8O_2NFCl$. — Calc. — C : 41,02; H 1,72. Trouvé : 41,32. H 1,94.

Nous remercions l'Asociacion Argentins para el Progreso de la Ciencias, qui a partiellement subventionné la présente recherche.

(Facultad de Ciencias exactas, Buenos-Aires, Argentine.)

N° 163. — Réactions photochimiques dans la série des dérivés *o*-nitrobenzylidène-acétals (XII) (1). (*o*-Nitrobenzylidène-pentaérythrite, di-*o*-nitrobenzylidène-pentaérythrite, tri-*o*-nitrobenzylidène-dulcitol et di-*o*-nitrobenzylidène-adonite); par I. TANASESCU et I. ILIESCU.

(30.5.1938.)

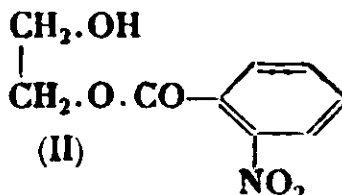
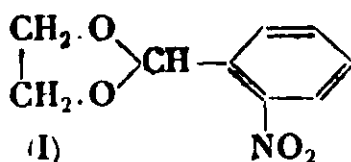
On a continué l'étude photochimique du di-*o*-nitrobenzylidène-pentaérythritol-spirane (2) et on a isolé un deuxième isomère photochimique, labile.

On a synthétisé et étudié le comportement photochimique de l'*o*-nitrobenzylidène-pentaérythritol, en précisant la constitution des produits obtenus.

On a synthétisé la tri-*o*-nitrobenzylidène-1.2.3.4.5.6-dulcitol et la di-*o*-nitrobenzylidène-1.2.4.5-adonitol, dont on a étudié le comportement photochimique.

A l'occasion de ces études, on a précisé le fait que les *hydroxiles secondaires libres, des polynitrobenzylidène-acétals des polyols, ne sont pas acylables*, au moins dans les conditions usuelles.

On a démontré dans plusieurs mémoires antérieurs que les *o*-nitrobenzylidène-polyols, dont le représentant le plus simple est l'*o*-nitrobenzylidène-glycol (I), subissent sous l'action de la lumière



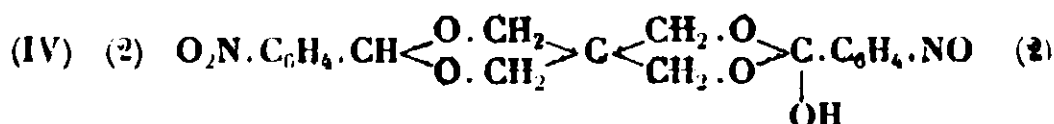
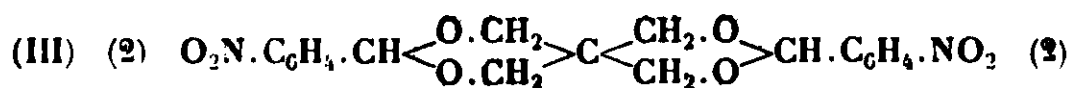
une isomérisation et se transforment en substance du type (II).

La première substance étudiée à ce point de vue, a été la di-*o*-nitrobenzylidène-pentaérythritol (III) (2) qui, sous l'action de la lumière subit une isomérisation partielle, c'est-à-dire qu'un seul

(1) Note XI, *Bull. Soc. Chim. France*, (5), 1936, 3, 1517.

(2) I. TANASESCU, *Bull. Soc. Sci. Cluj*, 1924, 2, 111; *Centralblatt*, 1924, 2, 2827.

des groupements *o*-nitrobenzylidénique s'isomérise, quoique dans la molécule il y en ait deux, parfaitement symétriques. A la substance résultant de cette isomérisation on a attribué d'abord la formule (IV) pour des raisons qui ont été discutées dans le mémoire



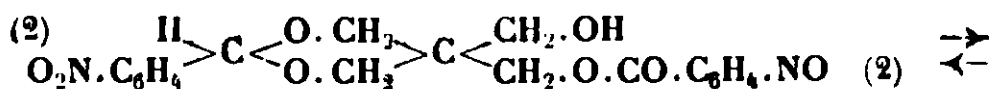
cité (2). Ultérieurement (3) on a démontré expérimentalement, par synthèse, que les substances résultant de cette isomérisation représentent une étape plus avancée, de sorte que le produit obtenu par isomérisation photochimique de (III) a la formule (V).



A l'occasion de ces études on a montré cependant qu'il n'est pas exclu un rapport de tautométrie entre les formules (IV) et (V).

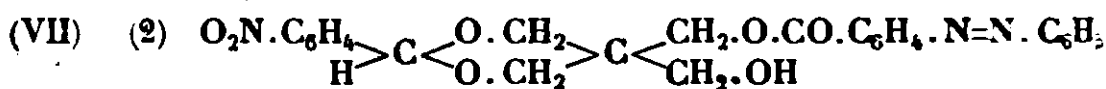
En reprenant l'étude de ces substances nous avons constaté que par extraction à froid, avec de l'éther éthylique, du produit photochimique (V) qui fond à 135°, on sépare une nouvelle substance qui fond à 85° et dont les données analytiques ainsi que les comportements chimiques démontrent qu'il s'agit d'un isomère de (V). En effet, par benzoïlation, il engendre le même dérivé benzoïlé F. 83-84° qu'on obtient à partir de (V) (2). Par hydrolyse avec de l'acide chlorhydrique il engendre l'*o*-nitrobenzylidène-pentaérythritol (VIII) F. 144°, en tous points identiques au produit obtenu par l'hydrolyse de (V). De plus, par échauffement lent, cette substance (F. 85°) se transforme dans l'isomère (V) qui fond à 135°. Il s'agit donc de la forme labile d'un isomère.

Nous avons été d'abord tenté d'admettre qu'il s'agit d'une tautométrie dans le sens (IV) $\rightleftharpoons$ (V) et où, la substance F. 85° représenterait la forme desmotrope, labile (IV) et la substance F. 135° représenterait la forme stable (V). Mais, du moment qu'on a démontré (3) que la formule la plus probable est (V) il apparaît aussi la possibilité d'une stéréoisomérisation *cis-trans* (VI) par rapport au plan du cycle acétalique.



Dans ce cas de stéréoisomérie (VI), la substance F. 85° serait la forme labile, *cis*. Pour le moment il ne nous est pas possible de préciser s'il s'agit d'une tautométrie représentée par le schéma (IV $\rightleftharpoons$ V) ou bien d'une stéréoisomérie cyclique d'après le schéma (VI), (Evidemment, il faut considérer aussi la possibilité d'un polymorphisme).

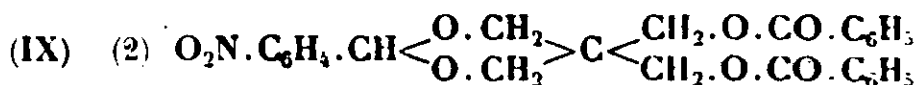
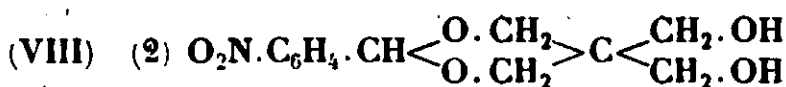
Nous avons démontré de nouveau que seulement un des groupements *o*-nitrobenzylidéniques de la substance (III) subit une isomérisation sous l'action de la lumière. En effet, par condensation du produit photochimique (V) avec l'aniline, on obtient un monoazo-dérivé (VII), ce qui démontre la présence d'une seule fonction nitroso dans la molécule de (V).



Nous n'avons pas obtenu deux isomères (*cis*, *trans*) de (VII) comme cela serait possible d'après sa formule mais cela s'explique par le fait que la forme labile (F. 85°) de VI s'isomériserait facilement dans sa forme stable, F. 135°.

La substance (VII) est brune, F. 110° avec dépression préalable.

Dans un mémoire antérieur (2) on a indiqué que par l'hydrolyse du produit photochimique (V) on obtient la mono-*o*-nitrobenzylidène-pentaérythritol (VIII). En reprenant l'étude de cette substance (VIII) nous avons précisé d'abord les conditions optima d'hydro-



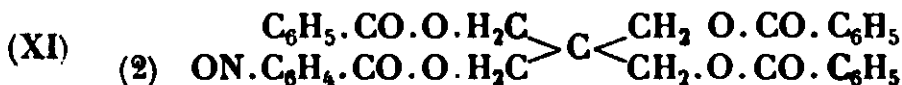
lyse de (V) car l'obtention de la substance (VIII) est assez souvent capricieuse.

Par condensation de (VIII) avec le *p*-nitrobenzaldéhyde, soit sous l'action de P_2O_5 soit sous l'action de SO_4H_2 , (1 : 1), au lieu d'obtenir le spirane mixte : *o*-nitro-*p*-nitrobenzylidène-pentaérythritol, on obtient le di-*p*-nitrobenzylidène-pentaérythritol, F. 234-235°, connu dans la littérature. Il en résulte donc que le *p*-nitrobenzaldéhyde a déplacé le groupement *o*-nitrobenzylidénique. Ce comportement est d'autant plus intéressant que la di-*o*-nitrobenzylidène-pentaérythritol (III) traitée dans les mêmes conditions avec le *p*-nitrobenzaldéhyde ne subit aucune modification. Il s'ensuit donc, que le groupement *o*-nitrobenzylidénique, au voisinage de deux fonctions alcooliques primaires, devient plus labile.

A partir de (VII), sous l'action du chlorure de benzoyle en présence de HONa 20 0/0, on obtient un dérivé dibenzoylé (IX) F. 109-110°.

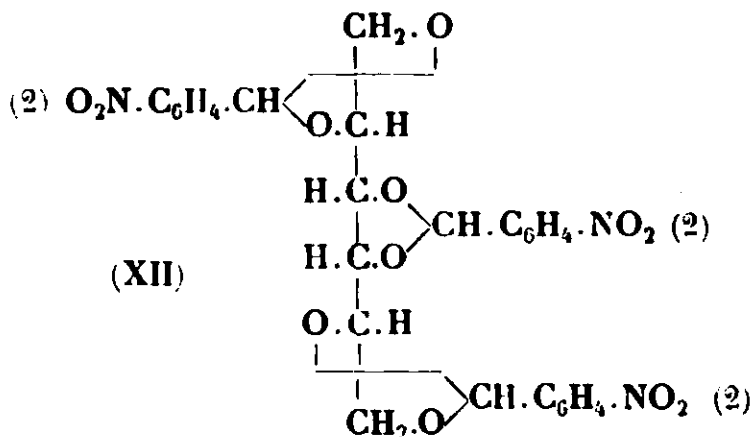
Par insolation de (VIII) en solution chloroformique, on obtient le mono-*o*-nitrosobenzoyl-pentaérythritol (X), substance ayant une

faible teinte jaune, F. aux environs de 105°, avec dépression préalable.



A partir de (X), sous l'action du chlorure de benzoyle, on obtient l'*o*-nitrosobenzoyl-tribenzoyl-pentaérythritol (XI) substance blanche, F. 86-88°. La substance fondue est verte. (Fonction nitrosol).

Dans un mémoire antérieur (4), on a montré que le dulcitol se condense avec l'*o*-nitrobenzaldéhyde sous l'action du SO_4H_2 (1 : 1) et engendre la di-*o*-nitrobenzylidène-1.2.5.6-dulcitol, en confirmant la conception de Tollens (5), vérifiée dans ce cas aussi par nous et d'après laquelle l'acétalisation des polyols est favorisée par la position trans des hydroxiles. On avait trouvé de la sorte une explication du fait que les hydroxiles 3.4 qui sont en position cis ne s'acétalisent pas. En effectuant la condensation du dulcitol avec l'*o*-nitrobenzaldéhyde sous l'action du P_2O_5 à 50°, nous avons préparé avec de bons rendements un tri-*o*-nitrobenzylidène-1.2.3.4.5.6-dulcitol (XII), substance blanche, F. 92-94°.



Cette réaction démontre que la conception de Tollens n'est pas valable d'une manière absolue et qu'elle exprime plutôt une tendance à un empêchement stérique qui, dans de conditions de créations déterminées peut être annihilé.

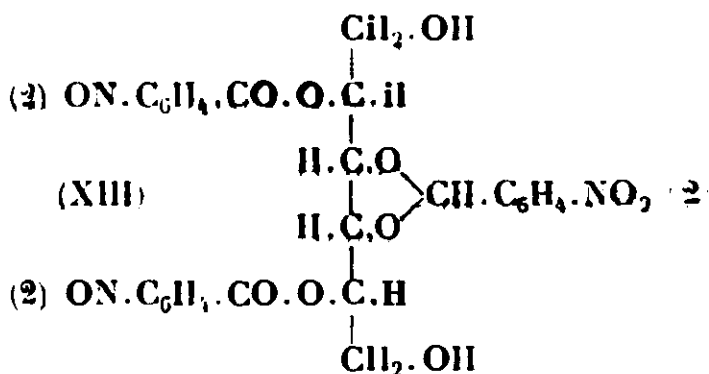
Par insolation de la tri-*o*-nitrobenzylidène-1.2.3.4.5.6-dulcitol, (XII), en solution chloroformique ou benzénique, deux des trois groupements *o*-nitrobenzylidéniques subissent une isomérisation photochimique et l'on obtient de la sorte un produit photochimique auquel, en considérant les comportements photochimiques analogues, des acétals du glucose, mannose, galactose, etc. (6) on lui a

(4) I. TANASESCU et E. MACOVSKI, *Bull. Soc. Chim. France* (4), 1933, 53, 1097.

(5) B. TOLLENS, *Ann.*, 1900, 310, 184.

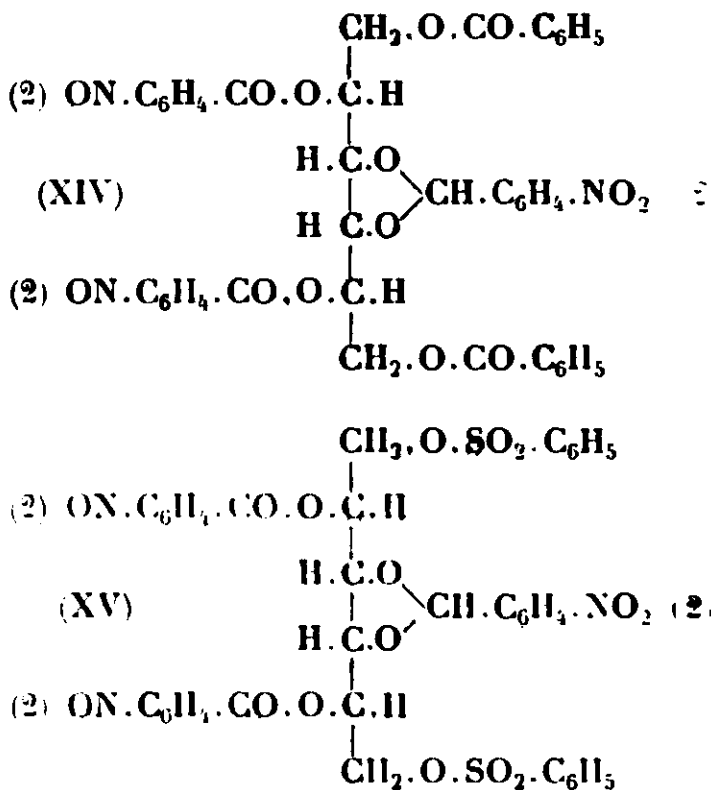
(6) I. TANASESCU et collab., *Bull. Soc. Chim. France* (5), 1936, 3, 581 ; *Ibid.*, p. 1511 ; *Ibid.*, p. 1517.

attribué la formule (XIII). Nous sommes par conséquent d'avis que c'est la fonction hydroxylique primaire qui est mise en liberté par isomérisation photochimique.



On a vérifié donc dans ce cas aussi l'hypothèse émise antérieurement (4) que si les groupements *o*-nitrobenzylidéniques sont séparés par d'autres groupements ou même par un groupement *o*-nitrobenzylidénique, ceux-ci s'isomérisent sous l'action de la lumière car les groupements qui s'interposent ont annihilé les influences réciproques.

Sous l'action du chlorure de benzoyle, en solution pyridique, on a obtenu, à partir de (XIII) un dérivé dibenzoylé (XIV).

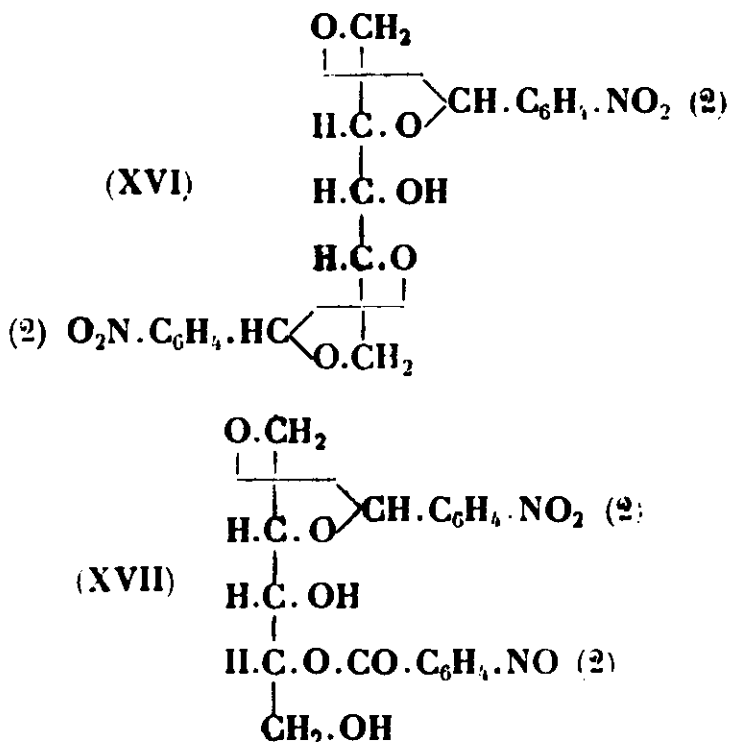


Par l'action du chlorure de l'acide phénylsulfonique, on obtient un dérivé disulfoné (XV).

Nous avons étudié aussi l'acétalisation de l'*adontol* avec l'*o*-nitro-

benzaldéhyde ainsi que le comportement photochimique de l'acétal obtenu.

Par condensation de l'adonitol avec l'o-nitrobenzaldéhyde sous l'action du SO_4H_2 (1 ; 1) on obtient le di-o-nitrobenzylldène-1.2.4.5-adonitol (XVI). La constitution de cet acétal (XVI) résulte du fait

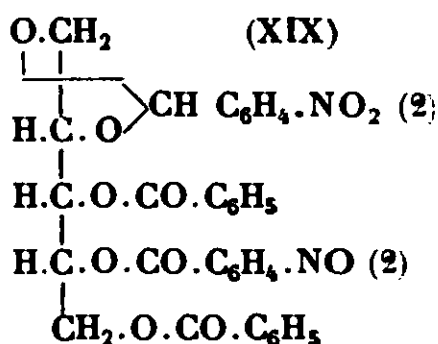
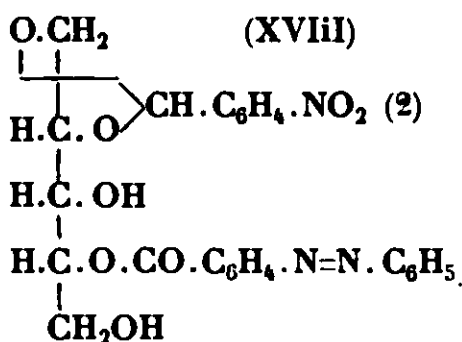


que l'acétalisation des polyols se fait d'ordinaire dans la position 1.2 avec formation d'un hétérocycle de 5 atomes et non pas dans la position 1.3 avec formation de hétérocyoles à 6 atomes, ainsi qu'on a démontré dans un mémoire antérieur (7). Un autre argument en faveur de cette formule (XVI) est apporté par le fait que la substance contient un hydroxyle libre qui n'est pas acilable. Or, dans un mémoire antérieur on a démontré que dans le cas des acétals des monoses, il y a des hydroxyles secondaires qui ne sont pas susceptibles d'acilation. Il paraît donc qu'il s'agit d'un phénomène plus général d'après lequel, les hydroxyles secondaires des polybenzylidène-dérivés des polyols ne sont pas acilables.

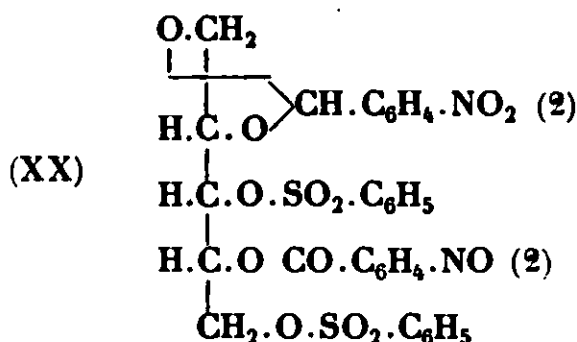
La formule (XVI) est donc en parfait accord avec ces comportements.

Par insolation d'une solution chloroformique de l'acétal (XVI) on obtient un produit photochimique dans lequel un seul groupement o-nitrobenzylidénique subit une isomérisation. La formule de cet isomère obtenu par insolation sera donc (XVII). Pour démontrer qu'un seul groupement o-nitrobenzylidénique subit une isomérisation photochimique nous avons préparé, par condensation avec l'aniline le mono azodérivé (XVIII) ce qui démontre que dans la molécule de (XVII) il n'y a qu'une seule fonction nitroso.

(7) I. TANASESCU et E. MACOVSKI, *Bull. Soc. Chim. France*, (4) 1932, 51, 1558.



Il est intéressant d'observer que l'acilation du hydroxyle secondaire dans la position 3, est devenue possible dès que le groupement o-nitrobenzylidénique 4.5 a été annihilé.



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

La préparation de la di-o-nitrobenzylidène-pentaérythritol (III) ainsi que de son produit d'isomérisation photochimique (V) a été effectuée d'après les indications données dans la littérature (2).

Séparation de l'isomère F. 85° de l'o-nitrobenzylidène-o-nitrosobenzoyl-pentaérythritol (V).

On introduit dans un verre 50 cm³ 5 g. de o-nitrobenzylidène-o-nitrosobenzoyl-pentaérythritol, F. 135° et on ajoute 30 cm³ d'éther éthylique. On agite à l'aide d'une baguette jusqu'à ce que l'éther se colore en vert. On filtre et la solution claire, verte, est précipitée avec de la benzine (70-100°). Précipite l'isomère F. 85-90°.

Analyse	C ₁₀ H ₁₄ O ₈ N ₂	Calc.	C 56,68	H 4,51
		Tr.	56,41	4,89

Mono-azodérivé de l'o-nitrosobenzylidène-o-nitrosobenzoyl-pentaérythritol (VII) C₂₅H₂₃O₇N₃.

0,4 g. du produit photochimique (V), F. 135°, dissous dans 15 cm³ d'alcool éthylique 96 0/0 et 0,3 g. d'aniline sont mis en ébullition pendant 1 heure. On laisse refroidir, précipite avec de l'eau et recristallise plusieurs fois dans un mélange de benzène-benzine. Substance brune, F. 110°, avec préalable contraction. La substance

est soluble à froid dans l'alcool éthylique 96 0/0, chloroforme, benzène, peu soluble dans le toluène, insoluble dans l'eau.

Analyse $C_{25}H_{23}O_7N_2$	Calc. N 8,80
	Tr. 8,60

Benzoylation de l'o-nitrobenzylidène-o-nitrosobenzoyl-pentaérythritol. L'isomère F. 85-90° $C_{26}H_{22}O_9N_2$.

0,2 g. de produit photochimique (V). isomère F. 85-90° est dissous dans 4 cm³ de pyridine anhydre. On ajoute 1 g. de chlorure de benzoyle et agite énergiquement. On laisse en repos à la température ambiante pendant 24 heures et verse ensuite le tout dans 100 cm³ de SO_4H_2 10 0/0. On lave, par décantation, plusieurs fois avec de l'eau et laisse le produit visqueux 24 heures sous l'eau. On recristallise ensuite dans une petite quantité d'alcool éthylique 96 0/0. Le dérivé benzoylé a une faible teinte jaune, F. 83-84° et est en tous points identique avec celui obtenu à partir de l'isomère, F. 135° (2).

Analyse $C_{25}H_{23}O_9N_2$	Calc. N 5,52
	Tr. 5,31

o-Nitrobenzylidène-pentaérythritol (VIII) $C_{17}H_{15}O_6N$.

1 g. de produit photochimique (V), F. 135°, est traité dans un ballon (250 cm³), muni d'un réfrigérant, avec une solution de 7 cm³ de ClH conc. (1,17) 80 cm³ d'alcool éthylique 96 0/0 et 40 cm³ d'eau. On chauffe au bain-marie (qui a été chauffée au préalable). Après environ 5 minutes, la substance se dissout et donne une solution verte qui, au fur et à mesure qu'on continue le chauffage, vire au brun et finit par avoir une nuance rougeâtre. L'échauffement n'est pas prolongé au delà de 15 minutes, au total. On verse le contenu du ballon dans une capsule en porcelaine, on refroidit et neutralise avec une solution de HOK 20 0/0. (ca. 14 cm³). Au moment de la neutralisation, la solution devient brun foncé. Il est avantageux que la solution soit un peu alcaline et à cette fin on ajoute 3 cm³ de HOK 20 0/0. On évapore à sec, au bain-marie, le plus tôt possible, on dessèche le résidu à 110° dans une étuve et on extrait ensuite la masse brute, desséchée, avec du benzène à l'ébullition dont par refroidissement dépose la substance (VIII), F. 144-145°.

Analyse $C_{17}H_{15}O_6N$	Calc. C 53,51	H 5,62	N 5,20
	Tr. 53,39	5,78	5,10

Observation. — On obtient la même substance (VIII) F. 143° si on hydrolyse l'isomère photochimique (V), F. 85-90° dans les mêmes conditions que dans le cas précédent, avec la seule différence que dans ce cas l'échauffement n'a pas été prolongé au delà de 10 minutes.

Condensation de l'o-nitrobenzylidène-pentaérythritol (VIII) avec le p-nitrobenzaldéhyde.

a) 0,2 g. de o-nitrobenzylidène-pentaérythritol (VIII) et 0,5 g. de p-nitrobenzaldéhyde sont traités avec 5 cm³ de SO_4H_2 (1 : 1 eu volu-

mes) en procédant exactement comme dans le cas de la synthèse de la di-*o*-nitrobenzylidène-adonitol (voir plus bas). On obtient le di-*p*-nitrobenzylidène-pentaérythritol, F. 234°.

b) 0,2 g. de *o*-nitrobenzylidène-pentaérythritol (VIII), 0,2 g. de *p*-nitrobenzaldéhyde et 0,1 g. de P_2O_5 sont chauffés à 55° pendant 3 heures. On enlève ensuite l'excès de P_2O_5 avec de l'eau et la masse brute qui reste, engendre par recristallisation dans l'alcool éthylique 96 0/0 toujours la di-*p*-nitrobenzylidène-pentaérythritol, F. 234-235°. L'épreuve du mélange indique l'identité des substances.

Observation. — Le di-*o*-nitrobenzylidène-pentaérythritol, traité dans les mêmes conditions avec le *p*-nitrobenzaldéhyde, ne subit aucune réaction.

o-Nitrobenzylidène-dibenzoyl-pentaérythritol (IX) $C_{26}H_{23}O_8N$.

0,2 g. de *o*-nitrobenzylidène-pentaérythritol (VIII) mis en suspension dans 10 cm³ de HONa 20 0/0 est traité avec 1,2 g. de chlorure de benzoyle. La réaction se produit avec échauffement. Sans refroidir, on agite 1 heure. Il se dépose sur les parois du vase une substance visqueuse jaune brune. On décante, lave avec de l'eau et la masse brute est recristallisée dans l'alcool éthylique 96 0/0. Substance blanche, F. 111°. Soluble à froid dans le benzène, chloroforme, soluble à chaud dans l'alcool éthylique et la benzine. Insoluble dans l'eau.

Analyse	$C_{26}H_{23}O_8N$	Calc.	C 63,38	H 4,83	N 2,94
		Tr.	63,59	4,88	3,02

o-Nitrosobenzoyl-pentaérythritol (X) $C_{17}H_{15}O_6N$.

Une solution chloroformique de l'*o*-nitrobenzylidène-pentaérythritol (VIII) (0,5 g. de substance et 15 cm³ de chloroforme) est insolée. D'après l'intensité de la lumière solaire dépose plus ou moins rapidement l'*o*-nitrosobenzoyl-pentaérythritol (X) en flocons avec une faible teinte jaune F. 95°. La substance est difficilement soluble dans le chloroforme et le benzène, même à chaud.

Analyse	$C_{17}H_{15}O_6N$	Calc.	C 53,51	H 3,62
		Tr.	53,58	3,42

o-Nitrosobenzoyl-tribenzoyl-pentaérythritol (XI) $C_{33}H_{27}O_9N$.

A une solution de 0,2 g. de *o*-nitrosobenzoyl-pentaérythritol (X) en 5 cm³ de pyridine on ajoute 1 g. de chlorure de benzoyle, goutte à goutte, en agitant fortement et sans refroidir. On laisse en repos 5-6 heures. La solution se colore en rouge violet. On verse ensuite cette solution dans 150 cm³ de SO_4H_2 10 0/0. Il précipite une substance visqueuse qu'on lave plusieurs fois par décantation avec de l'eau et laisse ensuite 24 heures sous l'eau. Entre temps la substance se solidifie. On la recristallise dans l'alcool éthylique 96 0/0. F. 86-88°. La substance a une faible teinte jaune. Soluble à froid

dans le chloroforme, à chaud dans l'acétone, le benzène, la benzine. Insoluble dans l'eau.

Analyse	$C_{33}H_{27}O_{10}N$	Calc.	C 68,13	H 4,70	N 2,41
		Tr.	68,18	4,90	2,72

Tri-o-nitrobenzylidène-dulcitol (XII) $C_{27}H_{23}O_{12}N_3$.

1 g. de dulcitol, 1,5 de o-nitrobenzaldéhyde et 1 g. de P_2O_5 sont mélangés intimement et chauffés dans un ballon bien bouché 4-5 heures à 50°, à l'aide d'une étuve. Il se forme une masse brune qu'on lave avec de l'eau à froid. On laisse cette masse 24 heures sous l'eau, décante et laisse encore 24 heures sous l'alcool éthylique 96 0/0. On décante ensuite l'alcool éthylique et recristallise la masse qui reste dans l'alcool isoamylique. La substance F. 92-94°, est blanche, soluble dans le chloroforme et le benzène à froid, dans l'alcool isoamylique à chaud, peu soluble dans l'alcool éthylique, même à chaud.

Analyse	$C_{27}H_{23}O_{12}N_3$	Calc.	C 55,75	H 3,99	N 7,23
		Tr.	55,67	4,41	7,32

o-Nitrobenzylidène-3.4-di-o-nitrosobenzoyl-2.5-dulcitol (XIII)
 $C_{27}H_{23}O_{12}N_3$.

Une solution chloroformique de l'acétal (XII) obtenue à partir de 1 g. d'acétal et 20 cm³ de chloroforme est insolée jusqu'à ce que la solution se colore en jaune. Si la lumière est trop intense ou si l'insolation a été prolongée trop longtemps il se forme des substances résineuses dont on ne peut plus obtenir des produits définis. En général, de la solution insolée il se dépose une petite quantité de produit photochimique et le reste est obtenu par évaporation du chloroforme et recristallisation de la masse brute dans le benzène. On obtient de la sorte une masse blanche, assez souvent avec une teinte jaune crème. F. 138-140°.

Analyse	$C_{27}H_{23}O_{12}N_3$	Calc.	C 55,75	H 3,99	N 7,23
		Tr.	55,11	4,41	7,18

Observation. — La substance brûle très difficilement ; c'est pourquoi les résultats analytiques sont en général faibles.

o-Nitrobenzylidène-3.4-di-o-nitrosobenzoyl-2.5-dibenzoyl-1.6-dulcitol (XIV) $C_{41}H_{31}O_{14}N_3$.

0,4 g. de produit photochimique (XIII) dissous dans 5 cm³ de pyridine sont traités avec 1 g. de chlorure de bensoyle, goutte à goutte. On chauffe 5-6 heures à 60° et laisse ensuite en repos 12 heures, à la température ambiante. La solution colorée en rouge violet est versée dans 150 cm³ de SO_4H_2 10 0/0. Il précipite une huile rougeâtre qu'on lave par décantation avec de l'eau. Par recristallisation dans l'alcool éthylique 96 0/0 il se dépose le dérivé benzoylé,

cristallin, avec une faible teinte jaune crème, F. 125°. Soluble dans l'acétone, méthyl-éthylcétone, chloroforme; difficilement soluble dans l'alcool éthylique, insoluble dans le benzène, la benzine et l'eau.

Analyse	$C_{41}H_{31}O_{14}N_3$	Calc.	C 62,34	H 3,96
		Tr.	62,15	4,12

o-Nitrobenzylidène-3.4-di-*o*-nitrosobenzoyl-2.5-diphénylsulfonyl-1.6-dulcitol (XV) $C_{39}H_{31}O_{16}N_3S_2$.

Une solution de 0,2 g. de produit photochimique (XIII) en 4 cm³ de pyridine est traitée avec 0,8 g. de chlorure de l'acide phénylsulfonique. On agite quelques minutes et laisse ensuite en repos 24 heures à la température ambiante. La solution devient rouge. Par addition d'eau, il précipite le dérivé sulfonylé (XV) qu'on purifie par dissolution dans le benzène et précipitation avec de la benzine. Substance avec une faible teinte jaune, F. 116°. Soluble à froid dans l'acétone, méthyléthylcétone, chloroforme, benzène: peu soluble dans l'alcool éthylique, benzine et l'eau.

Analyse	$C_{39}H_{31}O_{16}N_3S_2$	Calc.	S 7,44
		Tr.	7,62

Di-o-nitrobenzylidène-1.2.4.5-adonitol (XVI) $C_{19}H_{18}O_9N_2$.

5 g. d'adonitol, 11 g. de *o*-nitrobenzaldéhyde et 40 cm³ de SO_4H_2 (1:1 en volumes) sont agités énergiquement dans un ballon bien bouché, pendant 1 heure. On laisse ensuite en repos 24 heures à la température ambiante et à l'abri de la lumière. Le contenu du ballon se prend en masse. On dilue avec de l'eau, filtre et lave avec de l'eau chaude pour enlever le SO_4H_2 . Par recristallisation dans l'alcool isoamylique on obtient une substance cristalline, blanche. F. 183-185°. On peut aussi faire la recristallisation dans le dioxane. La substance pure est assez soluble dans l'acétone à froid; moins soluble dans le benzène et le chloroforme à froid; difficilement soluble dans l'alcool éthylique même à chaud.

Analyse	$C_{19}H_{18}O_9N_2$	Calc.	C 54,52	H 4,34	N 6,70
		Tr.	54,43	4,50	6,67

o-Nitrobenzylidène-1.2-*o*-nitrosobenzoyl-4-adonitol (XVII)
 $C_{19}H_{18}O_9N_2$.

Une solution de 1 g. de l'acétal (XVI) dans 300 cm³ de chloroforme est insolée jusqu'à ce que la solution prend une teinte jaune. Une petite quantité du produit photochimique (XVII) dépose, mais la plupart reste dans la solution dont on peut l'obtenir soit par évaporation du chloroforme soit par précipitation avec de la benzine. On purifie la substance par recristallisation dans le benzène. On peut aussi effectuer l'insolation dans une solution benzénique, dans les mêmes conditions mais il paraît que l'isomérisation photochi-

mique est plus nette dans le chloroforme. La substance a une faible teinte jaune, F. 100°, avec contraction préalable.

Analyse	$C_{10}H_{10}O_5N_3$	Calc.	C 54,52	H 4,34	N 6,70
		Tr.	51,54	4,59	6,76

Mono-azodérivé de l'o-nitrobenzylidène-1.2-o-nitrosobenzoyl-4-adonitol (XVIII) $C_{25}H_{23}O_8N_3$.

Dans un ballon à réfrigérant on met 0,2 g. de produit photochimique (XVII), 8-10 gouttes d'aniline pure et 10-15 cm³ d'alcool éthylique 96 0/0. On chauffe au bain-marie jusqu'à ce que la solution devienne brune (ca. 20 minutes). On refroidit et précipite par addition d'eau et en agitant avec une baguette. Le précipité est purifié par dissolution dans le benzène et précipitation avec de la benzine. La substance est rougeâtre et fond à 175°. Soluble dans l'alcool, benzène, chloroforme; insoluble dans l'eau et la benzine.

Analyse	$C_{25}H_{23}O_8N_3$	Calc.	C 8,25
		Tr.	8,38

o-Nitrobenzylidène-1.2-o-nitrosobenzoyl-4-dibenzoyl-3.5-adonitol (XIX) $C_{33}H_{26}O_{11}N_2$.

0,2 g. de produit photochimique (XVII) dissous dans 5 cm³ de pyridine sont traités avec 0,8 g. de chlorure de benzoyle, goutte à goutte sans refroidir. On maintient la solution une heure à 60° et ensuite 5-6 heures à la température ambiante. La solution colorée intensément en rouge est versée dans 100 cm³ de SO₄H₂ 10 0/0. On lave avec de l'eau, par décantation et recristallise dans une petite quantité d'alcool éthylique 96 0/0. La substance fond à 104° avec contraction préalable. A une faible teinte crème, soluble à froid dans l'acétone, méthyléthylcétone, chloroforme et à chaud dans l'alcool éthylique. Insoluble dans le benzène, la benzine et l'eau.

Analyse	$C_{33}H_{26}O_{11}N_2$	Calc.	C 63,53	H 4,19
		Tr.	63,35	4,12

o-Nitrobenzylidène-1.2-o-nitrosobenzoyl-4-diphénylsulfonyl-3.5-adonitol (XX) $C_{31}H_{24}O_{13}N_2S_2$.

0,2 g. de produit photochimique (XVII) dissous dans 4 cm³ de pyridine sont traités avec 0,6 g. de chlorure de l'acide phénylsulfonique. La solution, bien bouchée, est agitée quelque temps énergiquement et ensuite laissée en repos, à la température ambiante, 24 heures. La solution se colore en rouge et dépose une masse cristalline. On ajoute avec précaution, de l'eau. Il précipite le dérivé sulfonylé (XX) qu'on filtre, et purifie par dissolution dans le chloroforme et précipitation avec de la benzine. Substance jaune, F. 87°.

Analyse	$C_{31}H_{24}O_{13}N_2S_2$	Calc.	C 9,21
		Tr.	8,74

(Laboratoire de Chimie organique.
de l'Université de Cluj. Roumanie.)

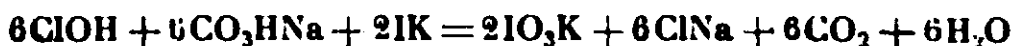
N° 164. — Note sur la méthode chlorométrique de Pontius; par Marc CHAMBON.

(20.6.1938.)

J. Pontius (de Moscou) publiait en 1904 une méthode chlorométrique très intéressante qui, disait-il modestement, ne doit point se substituer à l'excellente méthode de Penot, mais simplement en être le complément, se signalant par la netteté du terme de la réaction. Malgré sa commodité et sa précision satisfaisante, cette méthode, vulgarisée par une note de Royer, ne figure dans aucun traité classique et cependant a été adoptée par de grandes administrations comme méthode de titrage et d'expertise des hypochlorites.

Nous nous proposons dans cette note d'étudier le mécanisme de cette réaction qui a pu susciter quelques difficultés.

Pontius signalait que l'oxydation de l'iodure de potassium se poursuit régulièrement et quantitativement dans une solution de chlorure de chaux devenue alcaline par le bicarbonate de soude et selon un processus que l'on peut résumer dans les équations suivantes :



que l'on peut exprimer plus brièvement quant au résultat final :



Cette équation montre que 1 mol. IK est oxydée par 3 mol. d'hypochlorites et correspond à ce que l'on appelle si improprement 6 atomes de « chlore actif ». Si l'on fait donc une solution avec $\frac{1}{10} \cdot \frac{\text{IK}}{6}$ soit $\frac{166}{60} = 2,7667$ g de IK par litre d'eau, on réalise une solution correspondant à une solution N/10 de « chlore actif » c'est-à-dire dont chaque cm³ équivaut à 0,003546 g. de chlore.

La prise d'essai de chlorure de chaux pesée P gr. (5 g.) broyée en présence de peu d'eau puis épuisée au mortier avec de l'eau est diluée à 500 cm³ et versée dans une fiole jaugée et bouchée. On prélève 20 cm³ de la suspension agitée, verse dans une fiole conique avec 30 cm³ d'eau et additionne de 4 g. de bicarbonate de soude pur et de 1 cm³ d'empois d'amidon. Puis l'on fait tomber lentement la solution titrée de IK. La fin du titrage est indiquée très nettement par la persistance de la coloration bleue de l'empois. Si N cm³ est le volume de sol. IK N/10 on peut en déduire le titre en degrés chlorométrique français par la formule $T = 27,57 \frac{N}{P}$.

Pontius ne dit rien sur le processus du virage terminal et c'est à tort que les deux principaux commentateurs de cette méthode, Treadwell et Kohltoff lui attribuent l'équation iodico-iodhydrique classique qui expliquerait très bien le virage de l'empois dû à l'iode libéré :



Mais par contre il insiste sur la nécessité d'une quantité suffisante de CO_3HNa et en particulier dans le cas des eaux de Javel dont l'excès de base libre devra de préférence être neutralisé par une solution d'acide borique avant addition de CO_3HNa ; si le bicarbonate est en quantité insuffisante ou si le mélange est trop alcalin, on consomme trop d'iodure et après quelques instants l'empois bleuit très fortement.

Quel est donc le mécanisme de la réaction ?

Les auteurs admettent que le CO_3HNa joue un rôle tampon ramenant et maintenant le p_{H} de la solution entre 8 et 9.

Treadwell n'examinant dans cette réaction que le seul virage final de l'empois d'amidon admet qu'il est dû à la libération d'iode selon l'équation classique :

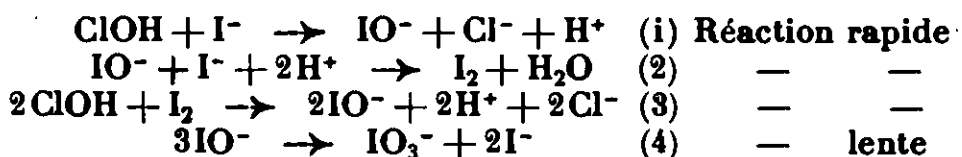


et s'inquiète de savoir dans quels rapports se trouvent l'iode libre et l'iodure à la fin du dosage à l'apparition de la coloration bleue de l'empois. Si en effet on considère la constante d'équilibre de cette réaction, calculée par Forster :

$$\frac{(\text{H}^+)^6 \cdot (\text{IO}_3^-) \cdot (\text{I}^-)^5}{(\text{I}_2)^3} = 2,8 \times 10^{-46} \text{ à } 25^\circ$$

et si l'on admet que (IO_3^-) est constant et voisin à la fin d'un dosage ordinaire de $\text{N}/100$ il est facile de calculer le rapport $\frac{\text{I}^-}{\text{I}_2}$ pour différents p_{H} ; égal à 0,5 pour p_{H} 7, le rapport passe à 19,5 pour p_{H} 8, et à 123 pour p_{H} 9, c'est dire que plus le milieu sera alcalin, plus il sera nécessaire d'employer d'iodure pour obtenir un virage de l'empois avec la quantité minimum d'iode libre. C'est là une cause d'erreur qui diminue la sensibilité de la méthode par rapport à celle de Penot, en milieu bicarbonaté aussi. Treadwell restitue à la méthode de Pontius toute la précision désirable en opérant un titrage électrométrique.

Kohltoff seul cherche à interpréter les diverses phases de l'oxydation de l'iodure en s'appuyant sur les travaux de W. Bray et admettant comme lui que la première étape, rapide, de l'oxydation de l'ion I^- aboutit à l'hypoiodite IO^- plutôt qu'à l'iode I_2 ainsi que le voulaient Seliwanow ou Forster et Gyr ; puis l'hypoiodite se transforme plus lentement en iodate et iodure. Dans le cas des hypochlorites cette conception peut se traduire par les équations suivantes :



équations que l'on peut condenser dans celle-ci :



Lors du titrage, la goutte d'iodure qui tombe produit dans la solution d'hypochlorite une coloration brune disparaissant rapidement par suite de la réaction de l'iode, né dans la succession rapide des équations (1) et (2), sur ClOH comme en (3). Mais l'hypiodite formé ne se transforme que lentement en iodate.

A la fin du dosage quand on a ajouté assez d'iodure pour arriver au point d'équivalence il n'y a plus de ClOH en solution et l'iode formé en (2) reste libre dans la solution et c'est lui qui colore en bleu l'empois d'amidon.

Cette théorie de Kohltoff rend bien compte de quelques faits importants. Si le dosage est mené trop rapidement, on consomme trop d'iodure et en effet l'empois bleuit après coup très fortement :

L'expérience a montré que les titrages à l'iode étaient un peu plus faibles et plus exacts que ceux à l'iodure et inférieurs de 0,15 cm³ à 0,20 cm³ à ceux-ci ; Treadwell avait constaté que les titrages électrométriques présentaient la même différence de 0,20 cm³ avec les titrages en présence d'empois.

De plus, le titrage à l'iode s'effectue aussi bien en milieu franchement acide, acétique notamment où il garde la même spécificité que le vrai Pontius.

En effet, nous avons confirmé les observations antérieures de Bray, de Kohltoff, de Jacquemain et Doll que la méthode de Pontius, comme la méthode de Penot en milieu bicarbonaté, ne titraient que le chlore ou les hypochlorites à l'exclusion des chlorites ou des chlorates. Notre variante à l'iode garde la même spécificité aussi bien en milieu bicarbonaté qu'en milieu acétique, et même plus précise en ce dernier milieu.

Enfin il n'est pas sans intérêt de noter que déjà en 1826, peu après que Gay-Lussac eût fait connaître la première méthode chlorométrique, Houtou Labillardière publiait une méthode reposant sur le même principe que celle de Pontius. Il utilisait une solution faite en dissolvant à chaud 1,5 g. d'iode, 3 g. de fécule de pomme de terre, 5 g. de sous-carbonate de soude dans 200 cm³ d'eau complétant à 1 litre avec de l'eau, puis additionnant la liqueur de 450 g. de sel marin et après décantation il n'utilisait que la partie limpide. Cette liqueur était étalonnée sur une solution de chlorure de chaux et pouvait servir au dosage direct des hypochlorites, la fin de la réaction étant signalée par l'apparition de la coloration bleue de l'empois iodé.

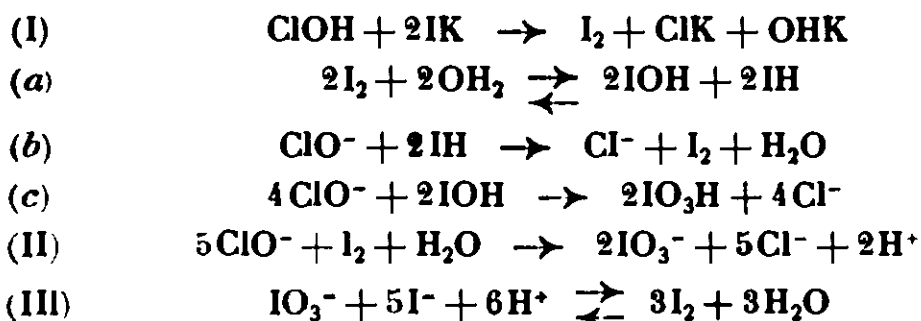
Eu résumé la méthode chlorométrique de Pontius, qui repose sur l'oxydation de l'iodure de potassium en milieu fortement tam-

ponné par le bicarbonate de soude entre p_H 8 et 9, peut se schématiser par la réaction globale :



Elle ne dose que l'ion hypochloreux ou le chlore libre ; elle ne dose ni les chlorates, ni les chlorites doués cependant de pouvoir décolorant et dosés par la méthode de Bunsen en milieu acétique.

Nous pensons expliquer dans les équations ci-dessous le mécanisme de cette réaction par les propriétés oxydo-réductrices de l'iode libéré dans une phase primaire (I). Cet iode pouvant agir soit directement en milieu acide selon (II), soit après hydrolyse et en milieu faiblement alcalin, selon (a, b, c). Le virage terminal de l'empois d'amidon est commandé par la réaction (III) iodico-iodhydrique qui rend compte de l'erreur par excès ainsi que l'a signalé Treadwell :



Enfin nous avons vu que l'interprétation de cette réaction conduit à la possibilité d'après l'équation (II), mais sans gros avantages, sauf celui de pouvoir opérer en milieu acétique, d'obtenir la c'est que l'hypoiodite non transformé ne restitue pas selon (4) l'ion I^- nécessaire à d'autres oxydations ; il en est de même en milieu trop acide. Il y a encore une trop forte consommation de solution titrée d'iode si la réaction est trop alcaline car l'équation (2) exige une concentration en H^+ suffisante.

* * *

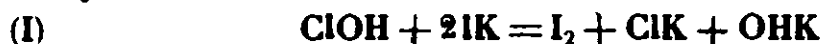
Bien que la théorie de Kohltoff soit séduisante, il faut noter d'une part quelques inexactitudes dans les équations proposées telle l'équation (3) qui n'est pas satisfaite au point de vue des charges électriques. Il en est de même, si l'on additionne membre à membre ces quatre équations ce qui donne l'équation suivante :



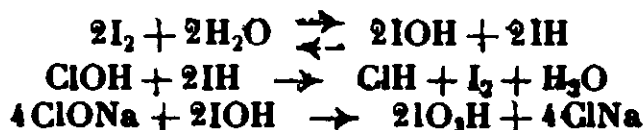
qui est conforme à la conception mais non à la réalité.

Enfin le travail de base de W. Bray n'apporte pas des arguments très convaincants sur la formation primaire IOH au cours de l'oxydation de l'iodure par ClOH. Il paraît beaucoup plus conforme à l'observation de la libération instantanée d'iode de conserver

l'équation de Lange et Schappi, admise par Selivanow et Forster et Gyr.



L'iode ainsi libéré agit alors sur l'hypochlorite soit directement, soit par formation transitoire d'hypoiodite dans ce milieu bicarbonaté et nous envisageons le système suivant d'équations :



système qui se réduit dans l'équation suivante, analogue à celle que Pascal attribue à Reichardt :



Quant au virage final il doit être le fait de la réaction iodico-iodhydrique admis par Treadwell et que rend très vraisemblable l'acidité libérée, encore accrue si l'on envisage que tout l'hypochlorite est hydrolysé. Cette dernière hypothèse est peu vraisemblable car la constante de dissociation calculée par Soper est à 25°,

$$K = \frac{(\text{ClOH}) \cdot (\text{OHNa})}{\text{ClONa}} = 1 \cdot 10^{-6}.$$

Il nous a paru facile de démontrer le bien-fondé de notre hypothèse, à savoir que c'est l'iode libéré dans une phase primaire qui réduit l'hypochlorite, en obtenant un titrage identique en partant d'une solution titrée d'iode.

En nous fondant sur l'équation (II) nous avons fait une solution d'iode dans le tétrachlorure de carbone correspondant, comme dans la méthode de Pontius, à une solution N/10 de « chlore actif » c'est-à-dire N/50 puisque I_2 réduit 5 ClO^- . En dissolvant 2,54 g. d'iode par litre de tétrachlorure de carbone et opérant avec cette solution titrée comme dans la méthode de Pontius, mais sans empois, nous devons trouver les mêmes volumes de solution qu'avec la solution d'iodure, la coloration dans CCl_4 de l'iode en excès, étant extrêmement sensible pour affirmer la fin de la réaction.

même précision et la même spécificité en utilisant simplement une solution d'iode N/50 dans le tétrachlorure de carbone.

BIBLIOGRAPHIE.

- BRAY, *Z. Physik. Chem.*, 1905-1906, 54, 463.
 FORSTER et GYR, *Z. Elektrochemie*, 1903, 9, 1.
 HOUTOU LAEILLARDIÈRE, *J. Pharm. Chim.*, 1896, p. 364.
 JACQUEMAIN et DOLL, *Bull.*, 1935, 2, 1669.
 KOHLTOFF, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1922, 41, 615.
 PASCAL, *Traité Chimie Minérale*, t. 1, p. 738.
 PONTIUS, *Chemik Zeitung.*, 1904, 28, 59.

ROYER, *Ann. Fraudes et Fals.*, 1923, p. 147.

SELIWANOW, *Ber.*, 1893, 25, 3617; 1893, 26, 985; 1894, 27, 1012.

SOPER, *J. Chem. Soc.*, 1924, 125, 2227.

TREADWELL, *Helv. Chim. Acta*, 1921, 4, 396.

(Laboratoire de Chimie Organique et Toxicologique,
Faculté de Médecine et Pharmacie de Lyon.)

N° 165. — Sur les dialcylbétaino-acétates de menthyle-1; par M^{re} Y. RIGHETTI.

(20.6.1938.)

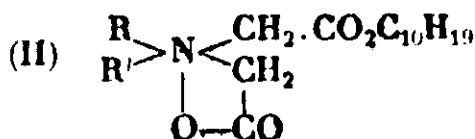
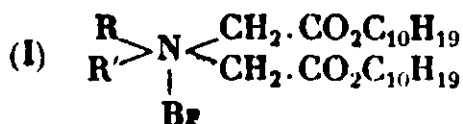
Les bromures quaternaires résultant de la combinaison du bromacétate de menthyle-1 avec les diméthyl-, diéthyl-, et di-*n*-propyl-amino-acétates de menthyl-1 sont homogènes et cristallisent spontanément. Traités par l'oxyde d'argent, ils fournissent respectivement un ester bétainique unique.

Par contre, les bromures quaternaires préparés avec les méthyl-éthyl-, méthylpropyl- et benzylméthyl-amino-acétates de menthyl-1, constituent des gels stables; le bromure méthyléthylé a fourni par action de l'oxyde d'argent un mélange de deux méthyléthylbétaino-acétates de menthyle-1, dont l'un, métastable, se transforme à froid dans le second sous l'influence des acides forts.

INTRODUCTION.

Les recherches qui vont être exposées, ont été entreprises dans le but de voir si la méthode de synthèse asymétrique de Marckwald et Mac Kenzie (1) pouvait être appliquée aux dérivés de l'azote pentavalent.

A ce point de vue, les résultats ont été jusqu'ici négatifs. Mais cette tentative m'a amenée à étudier les *bromures quaternaires dimenthylliques* du type I ainsi que les *esters bétainiques* correspondants II, et à faire quelques constatations intéressantes relative-



ment aux conditions de dissymétrie qui déterminent l'existence de stéréo-isomères géométriques. Les faits que j'ai observés confirment d'ailleurs les observations antérieures de M^{re} Guaisnet-Pilaud (2) et de M^{re} Lesne (3).

Les bromures quaternaires (I) ont été préparés de la façon habituelle, à froid, et en employant des quantités équimoléculaires de bromacétate de menthyle-1 et de dialcylamino-acétates de menthyle-1, les uns et les autres dérivant du menthol-1 cristallisé, fusible à 44°. La réaction a été étudiée au préalable par la méthode des tubes gradués de M^{re} Guaisnet-Pilaud qui permet

de suivre la marche du phénomène par la contraction progressive du mélange.

Les dialcoylamino-acétates de menthyle-*l* mis en réaction, ont été, d'une part, les esters N-diméthylé, N-diéthylé et N-dipropylé ($R=R'$), et d'autre part, les esters N-méthyléthylé, N-méthylpropylé et N-benzylméthylé. Tandis que les premiers s'unissent au bromacétate de menthyle pour donner des *bromures quaternaires cristallisés* (la cristallisation est plus ou moins rapide suivant les cas), avec les seconds, on n'obtient que des *gels* qui ont conservé leur structure après plusieurs mois.

Cette relation entre la symétrie de la molécule et la faculté de cristallisation a déjà été observée : Ainsi, M. Delépine (4) a constaté que les *iridotrioxalates d'argent et de potassium actifs* sont amorphes, tandis que le *racémique* est cristallisé. Plus récemment, M^{me} Guaisnet-Pilaud (*loc. cit.*) a signalé que les *silicotungstates de la phényldiméthylbétaine* et de la *phényldiéthylbétaine* se présentent sous la forme de cristaux parfaitement définis, tandis que ceux de la *phényléthylméthylbétaine* et de la *phénylméthylpropylbétaine* ne peuvent s'obtenir qu'à l'état de grains arrondis.

La transformation ultérieure des bromures quaternaires diméthyliques en dialcoylbétaino-acétates de menthyle qui a été réalisée par la méthode de Willstaetter (5), au moyen de l'oxyde d'argent en solution alcoolique diluée, a permis de mettre en évidence une autre différence de comportement des esters dialcoylés symétriques et des esters dissymétriques.

Tandis qu'avec les *bromures N-diméthylé et N-diéthylé*, on n'obtient qu'un seul ester *bétainique* tout à fait homogène, le *bromure N-méthyléthylé* fournit un mélange de deux esters duquel il a été possible, après de nombreuses cristallisations dans l'acétate d'éthyle bouillant, d'extraire deux *méthyléthylbétaino-acétates de menthyle* différant par leurs points de fusion, leurs solubilités, leur composition (l'un est anhydre, l'autre monohydraté) et leurs pouvoirs rotatoires. De plus, l'ester anhydre se transforme dans l'ester hydraté sous l'influence des acides forts, exactement comme le font les bétaines métastables phénylméthyléthylée et phénylméthylpropylée de M^{me} Guaisnet-Pilaud (la phényldiméthylbétaine et la phényldiéthylbétaine n'existent, par contre, que sous une seule forme).

Ces observations confirment donc à nouveau l'idée formulée d'abord par Le Bel (6), puis reprise depuis lors par divers auteurs, que l'existence d'isomères géométriques chez les dérivés de l'azote pentavalent est conditionnée par la dissymétrie de la molécule, dissymétrie qui n'est réalisée dans les esters bétainiques II que lorsque les radicaux R et R' sont différents.

On peut encore tirer une autre conséquence des faits qui précèdent : la formation de deux esters bétainiques méthyléthylés dans une même réaction implique l'existence, dans le bromure quaternaire gel qui leur a donné naissance, de deux bromures isomères. Or, la molécule de ces bromures renferme deux groupements $\text{CO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{19}$; il faut donc que la condition de dissymétrie, non

réalisée par la nature même des groupements, le soit, tout au moins dans l'un d'eux, par leur disposition dans l'espace autour de l'atome d'azote, c'est-à-dire par la structure de l'édifice moléculaire. Et cette conclusion qui paraît la seule possible, ajoute un nouvel argument très sérieux à la conception de Jones (7) d'après laquelle le produit d'addition d'un dérivé halogéné à un dérivé aminé tertiaire dissymétrique peut exister sous une forme métastable (bipyramidale, par exemple) susceptible de se transformer plus ou moins vite en une autre forme plus stable (monopyramidale, par exemple).

Les travaux de M^{me} Guaisnet-Pilaud avaient déjà abouti à la démonstration de l'existence de ces deux formes dans le cas des composés du type $\text{XNRR}'\text{R}''\text{R}'''$; l'isomérisie des dérivés diméthyl-liqués me paraît éliminer toute autre interprétation de ces phénomènes.

On pourrait, il est vrai, supposer, étant donnée l'existence de plusieurs menthols stéréo-isomères, qu'au cours des réactions mises en œuvre il se soit produit une isomérisation du radical menthyle. Il m'a été facile de montrer qu'il n'en est rien. En effet, la saponification du mélange des deux esters méthyléthylés par l'ammoniaque aqueuse froide, permet de régénérer quantitativement le menthol correspondant à la quantité d'éther employé, et ce menthol s'est montré identique comme point de fusion et pouvoir rotatoire au menthol-*l* cristallisé utilisé comme matière première.

J'ai tenté d'utiliser les bromures quaternaires N-dipropylé et N-méthylpropylé pour compléter les démonstrations précédentes, mais je me suis heurté aux mêmes difficultés que celles que M^{me} Lesne a rencontrées dans le cas du bromure N-benzylméthylé : l'action de l'oxyde d'argent a été incomplète, même en solution dans l'alcool très dilué, en ce sens qu'elle a été, au moins partiellement, limitée au remplacement de l'atome de brome par l'oxyhydrile, de sorte que les esters bétainiques ne cristallisent qu'avec une extrême lenteur, et que je n'ai pas encore réussi à en isoler une quantité suffisante pour pouvoir les étudier. Il est possible que la difficulté de cyclisation soit attribuable dans ce cas à un empêchement stérique résultant de la dimension plus grande des radicaux alcooliques fixés à l'atome d'azote.

Le bromure de diméthylammonium-bis-acétate de menthyle-*l* $(\text{CH}_3)_2\text{NBr}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_{11}\text{H}_{19})$ présente une particularité intéressante : lorsqu'on le prépare par petites quantités, il se présente sous la forme d'un gel ; mais il suffit de porter ce gel quelques instants à la température de 80° pour en provoquer la cristallisation totale et la transformation est si brutale que les récipients (tube ou fiole) sont instantanément brisés en petits fragments. Le même phénomène se produit, à froid et spontanément, lorsqu'on opère sur des quantités plus fortes (100 à 200 g.).

Rien de pareil n'a lieu avec les bromures méthyléthylé et méthylpropylé : indéfiniment stables à froid, les gels dissymétriques deviennent plus fluides à chaud et ils finissent, après quelques heures par se dissocier.

Les formes gel et cristalline du bromure diméthylé ne correspondent pas à deux structures géométriques différentes : traitées par l'oxyde d'argent, dans les mêmes conditions, elles fournissent un seul et même diméthylbétaino-acétate de menthyle, de sorte qu'il faudra avoir recours à des méthodes physiques pour éclaircir cette curieuse transformation.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. MATIÈRES PREMIÈRES.

Bromacétate de menthyle-l. — La méthode employée par M^{lle} Lesne (action du bromure de bromacétyle sur le menthol-*l* en solution dans l'éther anhydre) fournit l'ester bromacétique avec un rendement de 64 0/0 seulement, une partie du bromure d'acide réagissant sur l'oxyde d'éthyle pour donner du bromure d'éthyle et du bromacétate d'éthyle. J'ai obtenu un rendement meilleur en opérant en solution benzénique :

300 g. de menthol cristallisé sont dissous dans 700 cm³ de benzène et additionnés peu à peu, à froid, de 395 g. de bromure de bromacétyle. Après 12 heures, on chauffe au bain-marie jusqu'à cessation du dégagement de BrH (2 heures environ). La solution benzénique est ensuite lavée à l'eau et au carbonate de soude et séchée sur CO₃K₂ anhydre; après distillation du benzène, le bromacétate est rectifié dans le vide (ballon Vigreux).

J'ai obtenu ainsi 480 g. de bromacétate de menthyle pur, bouillant à 147-148° sous 13 mm. et à 152-153° sous 17 mm. (T. du bain. 225°), soit un rendement de 88,6 0/0 de la théorie. Le produit préparé dans ces conditions est identique à celui de M^{lle} Lesne :

$$d^{19} = 1,221; [\alpha]_D^{19} = - 61,57'$$

Diméthylamino-acétate de menthyle-l, (CH₃)₂N.CH₂.CO₂C₁₀H₁₃. Cet ester a été préparé comme les suivants, par la méthode de Willstaetter (5) en coulant peu à peu 1 mol. de bromacétate de menthyle dans une solution de diméthylamine (2 mol.) dans l'éther anhydre. La réaction étant très exothermique, la solution étherée doit être entourée de glace et de sel marin; très rapidement, il cristallise du bromhydrate de diméthylamine, mais la réaction n'est achevée qu'après 3 ou 4 jours.

La masse est alors traitée par de l'eau chlorhydrique pour dissoudre les produits basiques; la solution aqueuse, décantée de l'éther, est épuisée une ou deux fois par le même solvant pour éliminer les dernières traces d'éther bromé non transformé; on libère ensuite les bases par addition de CO₃K₂ en excès et on épuise 3 fois par l'éther. L'extrait étheré est séché sur CO₃K₂, l'éther est distillé au bain-marie avec le peu de diméthylamine dissoute, et le résidu est fractionné dans le vide, dans un ballon Vigreux.

50 g. de diméthylamine en solution dans 500 cm³ d'éther et

139 g. de bromacétate de menthyle ont fourni dans ces conditions, 100 g. de produit pur, bouillant à 140°, 5-141° sous 14-15 mm., soit un rendement de 82,7 0/0 de la théorie.

Le diméthylamino-acétate de menthyle-*l* constitue un liquide un peu visqueux, doué d'une faible odeur basique.

Analyse. — Trouvé : C, 69,58; H, 11,20. — Calculé pour C₁₁H₂₁NO₂ : C, 69,71; H, 11,20.

Densité à 19°, 0,937; à 21°, 0,9345.

Pouvoir rotatoire. — $[\alpha]_D^{21} = -64^{\circ},46'$.

Méthyléthylamino-acétate de menthyle-l. $\text{CH}_3 > \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_{10}\text{H}_{19}$.

Même mode opératoire que pour l'ester diméthylé. La méthylamine provenait de la décomposition par la soude de la *p*-nitroaméthyléthylaniline, préparée elle-même à partir de la méthyléthylaniline pure (M^{me} Guaisnet-Pilaud, *loc. cit.*).

120 g. de méthyléthylamine anhydre, dissoute dans 1000 cm³ d'éther, et 280 g. de bromacétate de menthyle ont fourni 244 g. d'ester méthyléthylaminé, bouillant à 154-155° sous 17 mm. (T. du bain 280°), soit un rendement de 94,5 0/0 de la théorie.

Liquide présentant les mêmes caractères que l'ester diméthylé.

Analyse. — Trouvé : C, 71,13; H, 11,22. — Calculé pour C₁₂H₂₃NO₂ : C, 70,59; H, 11,37.

Densité à 19°, 0,9315.

Pouvoir rotatoire. — $[\alpha]_D^{19} = -60^{\circ},54'$.

Méthylpropylamino-acétate de menthyle-l :



La méthylpropylamine utilisée pour cette préparation a été préparée suivant les indications de M^{lle} Gaiffon (8), à partir de la méthylpropylaniline pure.

83 g. de méthylpropylamine anhydre (Eb. : 63-64°), dissoute dans 800 cm³ d'éther, et 157 g. de bromacétate de menthyle ont fourni 135,5 g. de méthylpropylamino-acétate de menthyle sous la forme d'un liquide assez mobile, d'odeur fine, bouillant à 166° sous 20 mm. (T. du bain 270°). Rendement, 88,9 0/0 de la théorie.

Analyse. — Trouvé : C, 71,37; H, 10,97. — Calculé pour C₁₃H₂₅NO₂ : C, 71,37; H, 11,52.

Densité à 19°, 0,926.

Pouvoir rotatoire. — $[\alpha]_D^{19} = -57^{\circ},56'$.

Dipropylamino-acétate de menthyle-l (C₃H₇)₂N CH₂ · CO₂C₁₀H₁₉.

La dipropylamine employée provenait de la firme Kahlbaum (produit d'avant-guerre); elle a été rectifiée (Eb. : 109-110°).

39 g. de base dissoute dans 400 cm³ d'éther et 53 g. de bromacé-

tate de menthyle ont fourni 39 g. de *dipropylamino-acétate de menthyle* bouillant à 172°,5-173°,5 sous 13 mm. (T. du bain. 220-230°), soit un rendement de 68 0/0 de la théorie.

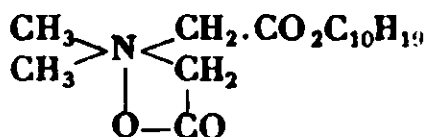
Analyse. — Trouvé : C, 72,64; H, 11,79; N, 4,81. — Calculé pour $C_{16}H_{28}NO_2$: C, 72,73; H, 11,78; N, 4,72.

Densité à 19°, 0,920.

Pouvoir rotatoire. — $[\alpha]_D^{19} = -52°,19'$.

II. DÉRIVÉS BÉTAÏNIQUES.

Diméthylbétaino-acétate de menthyle-1 :



Essai préliminaire au tube gradué, effectué sur 6,2 g. de bromacétate et 5,2 g. de diméthylamino-acétate de menthyle.

Volume initial.....	Après 1 h. 30	3 h. 30	8 h.	21 h. 30
10,7 cm ³	10,3 cm ³	10,3 cm ³	10,3 cm ³	10,3 cm ³

La combinaison est donc assez rapide; le gel obtenu, porté à 80° après 24 heures, cristallise brusquement en brisant le tube.

Préparation de l'ester bétainique à partir du bromure cristallisé. — 92 g. de bromacétate et 80 g. de diméthylamino-acétate de menthyle sont mélangés dans une fiole conique entourée d'eau froide. La masse devenue très visqueuse, cristallise brusquement au bout de 2 heures en brisant le récipient. Le bromure, pulvérisé, malaxé et lavé avec de l'éther anhydre, puis essoré et séché dans le vide a été dissous dans 1200 cm³ d'alcool à 70 0/0, et agité à froid pendant une journée avec 180 g. d'oxyde d'argent humide (environ 4 mol. pour 1 mol. de bromure).

Après essorage, lavage à l'alcool et filtration (le liquide d'essorage abandonne un précipité argentique à la lumière), la solution alcoolique est distillée dans le vide au bain d'eau (40°). Le résidu, mi-pâteux, mi-cristallisé, est constitué par un mélange d'ester bétainique et de menthol; on isole le premier par macération à froid avec de l'acétate d'éthyle qui n'en dissout presque pas, et après essorage et dessiccation à l'air, on le purifie par deux cristallisations dans l'eau bouillante. Rendement calculé à partir du bromacétate, 82 g. soit 82,1 0/0 de la théorie.

Préparation de l'ester bétainique à partir du gel. — 69 g. de bromacétate et 60 g. de diméthylamino-acétate de menthyle sont répartis en 5 fractions égales, qu'on mélange séparément. Après 24 heures, les gels sont dissous dans de l'alcool à 70 0/0 et traités par 125 g. d'oxyde d'argent humide dans les mêmes conditions que ci-dessus. J'ai obtenu ainsi 32,5 g. d'ester bétainique identique au précédent, soit un rendement de 43,6 0/0. La seule différence entre les deux opérations consiste en une diminution de rendement dans le cas du gel.

Propriétés. Le bromure de diméthylammonium-bis-acétate de menthyle $(\text{CH}_3)_2\text{NBr}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{19})_2$ se présente sous la forme de paillettes blanches ou de tables transparentes très stables, qui fondent en se décomposant à $127-128^\circ$; il est assez soluble dans l'alcool, et presque insoluble dans l'eau. La cristallisation du gel est provoquée également, mais avec une certaine lenteur, par le contact de l'eau.

Analyse. — Trouvé : Br, 15,32. — Calculé pour $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{NBrO}_4$: Br, 15,44.

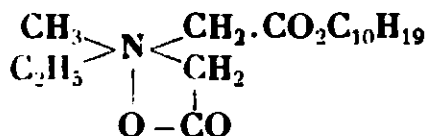
Le diméthylbétaino-acétate de menthyle-*l* cristallise dans l'eau chaude en grandes lames renfermant $3\text{H}_2\text{O}$ s'effleurissant à l'air; il devient anhydre par dessiccation à l'étuve (24 heures à 100°) et et fond alors vers $198-199^\circ$ (déc.). Soluble dans l'alcool et l'éther, il se dissout à peine dans l'acétate d'éthyle.

Analyse du produit hydraté. — Trouvé : C, 55,02; H, 9,93; H_2O , 14,99. — Calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{NO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: C, 54,39; H, 9,91; H_2O , 15,30.

Analyse du produit séché à 100° . — Trouvé : C, 64,17; H, 9,41. — Calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{NO}_4$: C, 64,21; H, 9,70.

Pouvoir rotatoire (mesuré sur le produit hydraté en solution à 3 0/0 dans l'alcool à 95°). — $[\alpha]_D^{25} = -50,43'$ (— $59,32'$ si l'on rapporte la rotation au poids correspondant de l'ester anhydre).

Méthyléthylbétaino-acétates de menthyle-*l*.



Essai préliminaire en tube gradué effectué sur 27 g. de bromacétate et 25 g. de méthyléthylamino-acétate de menthyle :

Volume initial...	Après 30'	1 h.	2 h.	3 h.	5 h.	7 h.	24 h.
24,9 cm ³	21,85 cm ³	24,75 cm ³	24,5 cm ³	24,25 cm ³	23,8 cm ³	23,4 cm ³	23,35 cm ³

Déjà au bout de 5-6 heures, le gel adhère fortement aux parois et le ménisque devient concave; une sorte de clivage apparaît ensuite vers le tiers supérieur du gel, puis de grosses bulles gazeuses dont la nature n'a pas été déterminée, apparaissent en divers points et montent avec une extrême lenteur vers la surface.

Clivage et bulles exceptés, le gel paraît homogène, et sa stabilité persiste encore après six mois; on peut néanmoins en provoquer la cristallisation partielle en remplissant le tube d'eau froide, mais le bromure cristallisé obtenu dans ces conditions n'est pas pur.

Le chauffage prolongé du gel à $80-100^\circ$ en provoque la fluidification, puis la scission en deux couches, dont l'une reste pâteuse après refroidissement, tandis que l'autre cristallise partiellement; il y a eu probablement double dissociation comme dans les cas signalés par Wedekind (9).

Préparation des esters bétainiques. — Trois réactions ont été utilisées, qui conduisent, avec des rendements inégaux, à un mélange des deux mêmes esters bétainiques.

1° 27,7 g. de *bromacétate de menthyie* et 25,5 g. de *méthyléthylamino-acétate de menthyle* sont mis en réaction, et le gel formé est dissous après 6 jours dans de l'alcool à 70 0/0 et agité 10 heures avec 53 g. d'oxyde d'argent humide (4 mol. pour 1 mol. de bromure). Après essorage, distillation de l'alcool dans le vide à 40°, et traitement du résidu par l'acétate d'éthyle à froid, j'ai obtenu 27 g. d'un produit cristallisé hétérogène fondant entre 160 et 170°, soit un rendement global de 86,2 0/0 (calculé en ester bétainique anhydre).

L'analyse de ce produit a donné les résultats suivants :

Trouvé : C 63,23; H, 9,87. — Calculé pour $C_{17}H_{31}NO_4$: C, 65,17, H, 9,90. — Calculé pour $C_{17}H_{31}NO_4 \cdot H_2O$: C, 61,63; H, 9,97.

2° 36,6 de *bromacétate d'éthyle* et 56 g. de *méthyléthylamino-acétate de menthyle*, ont également fourni un gel qui, après 8 jours, a été traité par l'oxyde d'argent (4 mol.) dans les mêmes conditions que ci dessus. J'ai obtenu ainsi, outre une petite quantité de *méthyléthylbétaino acétate d'argent* rigoureusement inactif, 44 g. du même mélange d'esters bétainiques anhydre et hydraté, fondant vers 165° (rendement 64 0/0 environ).

3° Un résultat du même ordre a été obtenu en combinant le *bromacétate de menthyle* (105 g.) avec le *méthyléthylamino-acétate d'éthyle* (81,5 g.). En appliquant au gel le même traitement, j'ai obtenu 84 g. d'esters bétainiques, soit un rendement de 70 0/0 environ.

Fractionnement des esters bétainiques.

Le produit obtenu dans la 3° opération a été soumis à une série cristallisations dans l'acétate d'éthyle bouillant; ce traitement a abouti en fin de compte à une séparation en quatre fractions présentant les caractères suivants :

	I	II	III	IV
Poids soluble dans 500 cm ³ d'acétate d'éthyle bouill.	6 g.	10 g.	17 g.	39 g.
Points de fusion...	175°	168° (environ)	155° (environ)	162°
Pouvoir rotatoire en solution dans l'alcool à 95 0/0..	$[\alpha]_D = -50°$	-49°	-45°,4'	-42°,4' (-45°,7' calculé pour l'ester anhydre).
Forma cristalline..	Paillettes	Indistincte	Indistincte	Petit. tables
Composition centésimale.....	C 64,56 H 9,92	63,24 9,88	—	61,74 9,97
Calculé pour $C_{17}H_{31}NO_4$ 0/0.....	$\left\{ \begin{array}{l} C = 65,17 \text{ et pour } C_{17}H_{31}NO_4 \cdot H_2O \\ H = 9,90 \end{array} \right\}$			
	$\left\{ \begin{array}{l} C \quad 61,63 \\ H \quad 9,97 \end{array} \right.$			

Il résulte de ce tableau que la fraction IV est constituée par du *méthyléthylbétaino-acétate de menthyle monohydraté* pur, et que la fraction I est constituée presque entièrement par un *ester bétainique anhydre*, souillé d'un peu d'ester hydraté: le fait de n'avoir pu obtenir l'ester anhydre tout à fait pur doit être attribué à la réaction acide que possède toujours l'acétate d'éthyle dit pur.

Quant aux fractions II et III, elles sont constituées par des mélanges des deux esters.

Les fractions I et IV ne sont pas simplement des formes anhydre et monohydratée d'un même ester bétainique. Ceci résulte, d'une part, de leur grande différence de solubilité, et d'autre part, de leurs valeurs respectives de $[\alpha]_D$, rapportées dans les 2 cas au poids d'ester anhydre : -50° et $-45^\circ,7'$. Il s'agit donc bien de *deux esters bétainiques* différant par leur structure et comparables aux phénylméthyléthylbétaines et au phénylméthylpropylbétaines métastables et stables de M^{me} Guaisnet-Pilaud.

L'analogie a été démontrée plus complètement par la transformation de la fraction I, sous l'action de HCl dilué, en un ester monohydraté identique à la fraction IV :

2 g. du produit fusible à 175° , ont été dissous dans 100 cm³ de HCl dilué (5 0/0) et la solution a été agitée avec un excès d'oxyde d'argent humide. Après filtration, évaporation dans le vide à sec et cristallisation dans l'éther acétique, j'ai obtenu 1,8 g. de produit cristallisé en tables fusibles à 162° .

Analyse. — Trouvé : C, 61,55; H, 9,92. — Calculé pour : C₁₇H₂₁O₄N. H₂O : C, 61,63; H, 9,97.

DÉRIVÉS MÉTHYLPROPYLE ET DIPROPYLE.

J'ai exposé pins haut qu'en raison de l'action incomplète de l'oxyde d'argent sur les bromures quaternaires correspondants, les esters bétainiques méthylpropylé et dipropylé résultant de cette action, avaient été obtenus sous forme de masses pâteuses, dont la cristallisation, à l'heure actuelle, est encore très incomplète et progresse avec une grande lenteur.

Je me bornerai donc à décrire ici les observations relatives à la formation des bromures en tube gradué, ainsi que celle des esters N-diéthylé et N-benzylméthylé, à titre de comparaison.

Diéthylamino-acétate de menthyle (5,8 g.) et bromacétate de menthyle (5,9 g.).

Volume initial...	Après 1 h.	2 h. 30	5 h.	8 h.
11,3 cm ³	11,3 cm ³	11,3 cm ³	11,3 cm ³	11,25 cm ³
		Début de cristallisation		crist. de la masse

Dipropylamino-acétate de menthyle (15 g.) et bromacétate de menthyle (14 g.).

Volume initial...	Après 2 h.	5 h.	24 h.
24,95 cm ³	24,95 cm ³	24,93 cm ³	24,93 cm ³ (début de cristallisation).

Ainsi, ces deux bromures quaternaires non dissymétriques cristallisent peu à peu et spontanément, le dérivé dipropylé plus lentement que le bromure diéthylé. La contraction est très faible dans les deux cas, et ne peut être suivie d'une façon précise pendant la solidification qui ne paraît achevée qu'après plusieurs jours.

Méthylpropylamino-acétate de menthyle (13,6 g.) et bromacétate de menthyle (14 g.).

Volume initial...	Après 1 h.	3 h.	5 h.	9 h.	23 h.	48 h.
25 cm ³	24,8 cm ³	24,68 cm ³	24,4 cm ³	24,1 cm ³	23,4 cm ³	23,4 cm ³

Benzylméthylamino-acétate de menthyle (4,4 g.) et bromacétate menthyle (3,8 g.).

Volume initial...	Après 2 h.	20 h.	34 h.	48 h.	72 g.
7,25 cm ³	7,20 cm ³	7,10 cm ³	7 cm ³	6,90 cm ³	6,90 cm ³ (stable)

J'ai observé dans ces deux derniers essais, les phénomènes signalés à propos du bromure méthyléthylé : formation d'un gel stable encore après 6 mois, ménisque concave, clivage du gel en un seul point du tube, production lente de bulles gazeuses.

La relation entre la structure gel ou cristalline et la dissymétrie ou la symétrie de la molécule chimique se manifeste donc aussi chez ces quatre bromures quaternaires.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) MARCKWALD et Mac KENZIE, *Ber.*, 1899, 32, 2130. — Mac KENZIE, *J. Chem. Soc. London*, 1904, 85, 1249.

(2) M^{re} GUAISNET-FILAUD, *Ann. Chim.*, 1935, 4, 365. — *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 4, 970; 1937, 5, 993.

(3) M^{re} LESNE, Diplôme d'Études supérieures, Faculté des Sciences de Paris, juillet 1937.

(4) DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim.*, 1917, 21, 169.

(5) WILLSTÄTTER et KAHN, *Ber.*, 1904, 37, 401.

(6) LE BEL, *C. R.*, 1899, 129, 548.

(7) JONES, *J. Chem. Soc. London*, 1904, 85, 223; 1905, 87, 1721.

(8) M^{re} GOIFFON, Diplôme d'Études supérieures, Faculté des Sciences de Paris, juillet 1936.

(9) WEDEKIND, *Ber.*, 1902, 35, 766, 1075.

(Travail effectué au Laboratoire de la Fondation J. A. Le Bel.)

N° 166. — Sur les arsénates alcalino-terreux.
Étude du système As_2O_5 -OBa-OH₂ à 17°C; par H. GUÉRIN.

(24.6.1938.)

Certaines conclusions tirées par Hendricks (*J. Phys. Chem.*, 1926, 30, 248) de l'étude du domaine acide du système As_2O_5 -OBa-OH₂, par la méthode des restes, étant incompatibles avec les résultats que nous avons obtenus lors de la préparation des arsénates de baryum, nous avons repris cette étude, en l'étendant en outre au domaine basique.

Les résultats obtenus, en accord avec ceux de nos observations sur le même sujet, permettent de délimiter les domaines d'existence des sels : $(AsO_4)_3Ba_3, xOH_2$, $(AsO_4)_3Ba_2H_2 \cdot 2OH_2$, $(AsO_4)_3BaH_4 \cdot OH_2$ et $(AsO_4)_3BaH_4$, qui peuvent prendre naissance dans ce système et de

caractériser un nouvel arséniate $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{OBa} \cdot 3\text{OH}_2$ ou $(\text{As}_2\text{O}_5)_2\text{Ba} \cdot 3\text{OH}_2$, qui se forme aux dépens de l'arséniate monobarytique anhydre, qui est instable.

Ce nouveau composé devient anhydre entre 250 et 300°, et se transforme en métaarséniate de baryum par chauffage dans le vide à 600°.

Nous avons indiqué dans un précédent mémoire (1), comment nous avons été amené à substituer, aux procédés de double décomposition généralement utilisés pour préparer les arséniates alcalino-terreux tri- et bibasiques, un mode d'obtention basé sur l'action directe de l'acide arsénique sur les hydroxydes solides. Pour mettre au point une telle méthode, il aurait été intéressant d'être en possession des diagrammes d'équilibre : $\text{As}_2\text{O}_5\text{-OCa(Ba,Sr)-OH}_2$, aux températures choisies pour ces préparations. Lorsque nous avons entrepris nos recherches, les trois systèmes en question avaient été respectivement étudiés :

$\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{OCa} \cdot \text{OH}_2$ à 33°, par Smith (2)

$\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{OSr} \cdot \text{OH}_2$ à 23°, par Tartar, Rice et Sweo (3)

$\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{OBa} \cdot \text{OH}_2$ à 30°, par Hendricks (4).

Bien que ces travaux ne se rapportent qu'au domaine acide des systèmes et que les températures auxquelles ils ont été effectués diffèrent de celles que nous avons choisies pour nos essais, leur existence limitait l'intérêt de l'étude systématique que nous avions d'abord envisagée. Nous avons donc mis au point nos préparations sans procéder au préalable à l'établissement des diagrammes d'équilibre. L'état d'hydratation de certains des arséniates mono et bibasiques ainsi obtenus, s'est révélé en désaccord avec celui que laissaient prévoir les conclusions de Smith, de Tartar ou de Hendricks (*loc. cit.*). Les divergences observées ne pouvant résulter des différences de température auxquelles il est fait allusion plus haut, il nous a paru intéressant de reprendre l'étude des trois systèmes envisagés, en l'étendant toutefois aux domaines basiques.

Le présent mémoire se rapporte au système $\text{As}_2\text{O}_5\text{-OBa-OH}$ examiné à 17°C, par la méthode des restes (5).

A la suite de son étude du domaine acide, Hendricks (*loc. cit.*) admet qu'à 30°C, les deux composés : $(\text{AsO}_4)_2\text{Ba}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{OH}_2$ et $(\text{AsO}_4)_2\text{BaH}_4 \cdot 2\text{OH}_2$, sont stables en présence de solutions contenant moins de 30 0/0 de As_2O_5 pour le premier et de 30 à 72 0/0 de As_2O_5 pour le deuxième. L'existence de ce dernier sel signalé préalablement par Hörmann (6), n'est pas établie par les déterminations analytiques de Hendricks et elle est en contradiction avec nos observations relatives à la préparation de l'arséniate monobarytique, qui, exécutée entre 4 et 60°, en présence d'un excès variable d'acide, nous a toujours conduit à l'arséniate monobarytique monohydraté (1).

Eclaircir cette divergence, étudier le domaine basique non exploré jusqu'ici, telles étaient nos intentions en commençant ces recherches qui devaient nous conduire à de nouveaux résultats

en ce qui concernent le domaine très acide du système et plus spécialement à la caractérisation d'un nouvel arséniate.

Mode opératoire.

Nous avons préparé toute une série de solutions en équilibre à 17° C, avec diverses phases solides, en soumettant à une agitation prolongée à cette température, d'une part, des mélanges en proportions variées, d'eau, d'hydroxyde de baryum octohydraté et d'acide arsénique, d'autre part, des mélanges résultant de l'addition de ce même hydroxyde ou d'acide arsénique à des suspensions aqueuses d'arséniate mono, bi ou tribarytique.

Après détermination de la composition chimique, de la densité, et du p_H des diverses solutions saturées, la caractérisation des phases solides en équilibre avec celles-ci a été effectuée par la méthode des restes (5).

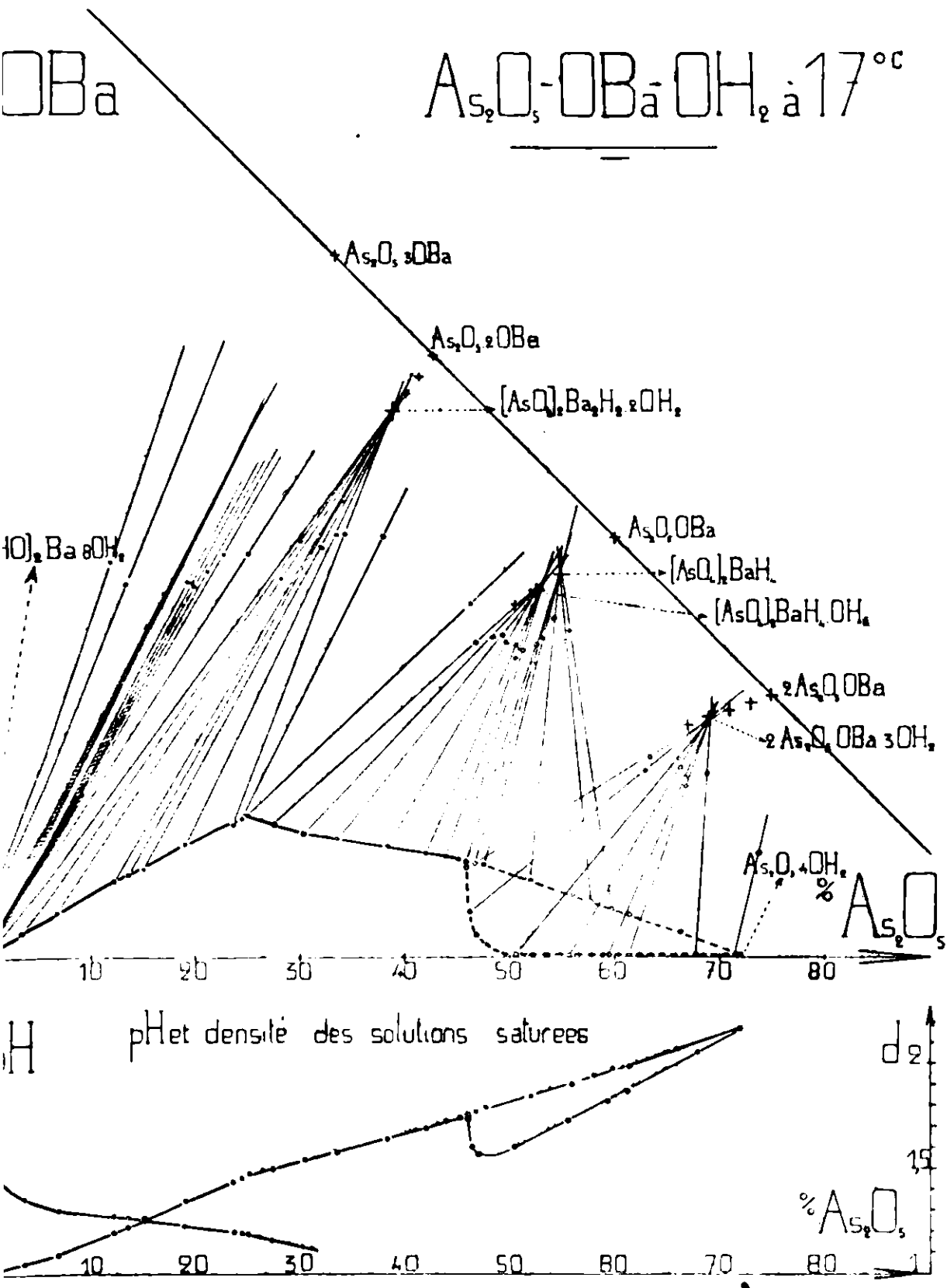
Nous avons dosé OBa, par gravimétrie, et As_2O_5 par iodométrie, (méthode de Fleury (7)),

Les résultats obtenus, consignés dans le tableau I, nous ont permis de construire le graphique ci-joint.

Interprétation des résultats.

1° *Domaine basique.* — A 17°, il ne semble pas exister d'arséniate de baryum basique : seul l'arséniate tribarytique est stable en présence de solutions de baryte. Ce résultat justifie donc le mode de préparation que nous avons proposé pour ce composé. Etant donné les intersections des droites solutions-restes, relatives à ce sel, il semble que l'arséniate tribarytique est hydraté au sein des solutions, mais les angles très aigus, sous lesquels ces droites se coupent, s'opposent à la détermination exacte du degré d'hydratation.

D'après le graphique, la teneur en eau, correspondrait à environ 20 molécules d'eau : il est possible qu'il s'agisse du sel à 18 molécules d'eau signalé par V. Auger et M^{lle} N. Ivaouff (9), mais dont les auteurs n'indiquent pas les conditions de stabilité. Les nombreux arséniates tribarytiques que nous avons préparés soit par action directe de l'acide arsénique sur la baryte en suspension dans l'eau ou sur une solution de baryte, soit par double décomposition entre l'arséniate triammonique et le nitrate de baryum, ne contenaient après dessiccation, dans le vide, dans l'air sec ou dans l'air que 4 à 5 0/0 d'eau (cette teneur qui est en accord avec celle observée par Salkowski, sur des sels obtenus par double décomposition correspondrait d'après cet auteur à un hydrate à 1,5 OH_2 ; elle est un peu supérieure à celle que nous indiquions précédemment : environ 2 0/0, laquelle avait été déterminée, sur un produit préparé à 80°) ; or la dessiccation à l'air dont il est question était opérée à une température généralement supérieure à 20° ; dernièrement, ayant effectué cette dessiccation à une température un peu inférieure à 20° (17-18°), nous avons constaté que l'arséniate



ainsi desséché à poids constant titrait environ 30 0/0 d'eau : l'hydrate à 18 molécules d'eau ainsi préparé, perd effectivement la plus grande partie de son eau, lorsqu'on le maintient à l'air au-dessus de 20° .

TABLEAU I.

Essai	Solutions				Cristaux		Observations
	d^{17}	pH	O/O As_2O_3	O/O OBa	O/O As_2O_3	O/O OBa	
1	1,038			2,92			sol. de baryte en équil. avec $(OH)_2Ba \cdot 8OH_2$
2	1,037			2,895	12,04	37,40	Phase solide $(AsO_4)_2Ba_2 \cdot aq.$
3	1,039			2,91	13,45	35,50	
4	1,030			2,61	17,12	31,46	
5	1,022			1,98	17,63	35,47	
6	1,024			1,92	18,97	38,15	
7	1,019			1,60	17,96	36,00	OBa/ As_2O_3 = 3,00 2,98
8	1,004			0,66	13,56	27,28	
9	1,002			0,375	7,67	15,57	
10	1,0	9,2	< 0,001	0,013	16,79	33,54	
11	1,0	9,2	0,006	0,012	22,10	44,20	
12	1,0	8,4	0,025	0,030	19,43	35,65	= 2,75
13	1,0	8,4	0,027	0,035	19,80	35,72	2,70
14	1,0	8,4	0,025	0,031	20,02	35,29	2,64
15	1,0	8,4	0,024	0,029	21,27	36,70	2,58
16	1,0	8,4	0,024	0,030	22,90	38,18	2,40
17	1,0	8,4	0,025	0,031	25,14	38,30	2,28
18	1,0	8,4	0,025	0,031	30,59	40,40	= 1,98
19	1,0	8,4	0,023	0,030	29,31	39,10	Paillettes soyeuses de $(AsO_4)_2Ba_2H_2 \cdot 2OH_2$
20		8,4	0,033	0,035	25,75	34,02	
21		6,3	0,053	0,050	32,50	42,60	
22		5,8	0,156	0,111	32,60	42,55	
23		5,2	0,290	0,218	29,76	39,68	
24	1,021	4,6	1,24	0,75	30,24	40,07	Phase solide $(AsO_4)_2Ba_2H_2 \cdot 2OH_2$
25	1,051	3,6	2,32	3,72	30,10	39,50	
26	1,094	3,0	6,78	4,08	28,30	36,00	
27	1,208	2,8	12,27	7,20	32,30	39,96	
28	1,230	2,7	13,66	7,82	34,13	43,47	
29	1,253	2,5	15,13	8,32	32,20	38,92	Phase solide $(AsO_4)_2BaH_4 \cdot OH_2$
30	1,353	2,3	19,08	10,71	33,63	40,15	
31	1,441	2,0	23,63	12,53	34,43	40,23	
32	1,450	2,0	24,44	13,12	38,00	40,29	
33	1,481	1,9	25,14	13,53	46,24	33,80	
34	1,502	1,5	27,60	12,59	46,79	29,96	Phase solide $(AsO_4)_2BaH_4 \cdot OH_2$
35	1,554	1,4	30,28	11,68	48,12	30,59	
36	1,576	1,2	33,59	11,27	49,20	30,70	
37	1,636		38,41	10,56	49,74	29,96	
38	1,691		42,01	9,93	50,63	29,70	
39	1,725		43,80	9,18	50,60	28,52	Phase solide $(AsO_4)_2BaH_4$
40	1,750		45,10	9,32	51,14	29,24	
41	1,762		46,04	9,23	52,52	29,95	
42	1,772		46,63	8,80	52,30	28,04	
43	1,802		47,60	8,87	53,08	30,21	
44	1,850		52,05	7,45	54,14	32,37	non analysé
45	1,904		56,07	6,03			
46	1,941		57,88	5,42	55,49	30,25	
47	1,970		59,70	4,80	55,84	31,11	
48	1,984		61,52	4,15			
49	2,077		66,56	2,65			Phase solide $2As_2O_3 \cdot OBa \cdot 3OH_2$
50	1,765		46,02	8,82	63,32	19,23	
51	1,605		46,15	4,30	63,00	17,75	
52	1,572		46,90	2,15			
53	1,602		50,18	0,35	66,06	19,02	
54	1,734		55,71	0,15	66,36	18,29	Acide arsénique pur $As_2O_3 \cdot 4OH_2$ (6)
55	1,819		59,38	0,13	66,34	17,19	
56	1,868		61,36	traces	69,80	16,18	
57	2,061		67,84	—	68,49	17,56	
58	2,172		71,72	—	73,85	10,05	
59	2,181		71,96	—			

L'arséniate tribarytique est très peu soluble dans l'eau (essai 10 et 11) : 18 mg. dans 100 g. d'eau et n'est pas hydrolysable ainsi que le prouvent les résultats des analyses effectuées sur l'arséniate soumis à des lavages prolongés répétés, et les essais 10 et 11.

Aucun composé intermédiaire n'a pu être caractérisé entre l'arséniate tribarytique et l'arséniate bibarytique bihydraté ; ce dernier sel n'est pas hydrolysable et sa solubilité dans l'eau est d'environ 59 mg. de sel bihydraté dans 100 g. d'eau (essais 12 à 19).

2° *Domaine acide*. — L'arséniate bibarytique bihydraté existe en présence des solutions contenant moins de 25 0/0 de As_2O_5 .

Au delà de cette teneur, le phénomène est plus compliqué que ne l'indiquait Hendricks, lequel concluait à l'existence du seul sel : $(\text{AsO}_4)_2\text{BaH}_4 \cdot 2\text{OH}_2$, que nous n'avons d'ailleurs pas pu retrouver.

Entre 25 et 72 0/0 de As_2O_5 , deux arséniates monobarytiques peuvent être caractérisés :

a) L'arséniate monohydraté, qui est stable au contact des solutions titrant de 25 à 47 0/0 de As_2O_5 ; c'est le composé que l'on obtient normalement lorsqu'on cherche à préparer l'arséniate monobarytique (1).

b) L'arséniate monobarytique anhydre, qui prend naissance dans les solutions contenant de 47 à 72 0/0 de As_2O_5 . Ce sel n'a pas seulement été caractérisé par la méthode des restes, nous l'avons isolé par centrifugation, puis essorage sur plaques poreuses.

Cet arséniate monobarytique anhydre, qui se forme dans les solutions très riches en As_2O_5 , est en faux équilibre : après un temps d'autant plus court que la teneur de la solution en As_2O_5 est plus élevée, il se transforme en un composé blanc, microcristallin, qui d'après la méthode des restes répondrait à la formule $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{OBa} \cdot 3\text{OH}_2$ ou $(\text{As}_2\text{O}_7\text{H}_3)_2\text{Ba}$. Grâce à son insolubilité dans l'eau et dans les acides, cet arséniate a pu être isolé des solutions, au sein desquelles il prend naissance, par lavages suivis de centrifugations. Après dessiccation dans le vide, sa composition est bien en accord avec celle prévue par la méthode des restes (*).

Insoluble dans l'eau et dans les acides à froid, il se dissout rapidement dans les solutions alcalines.

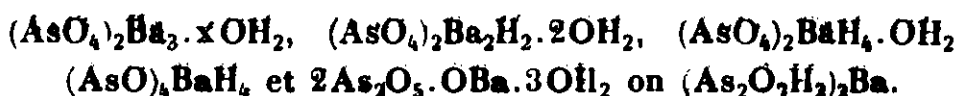
Il devient anhydre entre 250 et 300°, et se transforme en métaarséniate de baryum par chauffage dans le vide à 600° C.



Conclusions.

En résumé, nous n'avons pas pu retrouver dans l'étude du système $\text{As}_2\text{O}_5\text{-OBa-OH}_2$, l'arséniate monobarytique bihydraté, signalé par Hendricks et les seuls constituants définis, dont l'existence peut être considérée comme établie à 17° C sont les suivants :

(*) Un composé voisin ; $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{OBa} \cdot 4\text{OH}_2$, non signalé dans les traités de Gmelin ou de Pascal, avait été isolé par Setterberg (10), en reprenant par l'eau le résidu de l'évaporation au bain de sable d'une solution d'arséniate bibarytique dans l'acide arsénique.



BIBLIOGRAPHIE.

- (1) H. GUÉRIN, *Bull. Soc. Chim. France* (5), 1937, 4, 1249.
- (2) C. M. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1920, 42, 219.
- (3) TARTAN, RICK et SWEO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1924, 53, 3949.
- (4) B. S. HENDRICKS, *J. phys. Chem.*, 1926, 30, 248.
- (5) F. A. H. SCHREINEMACKERS, *Z. phys. Chem.*, 1893, 11, 75.
- (6) HÖRMANN, Beitrag zur Kenntniss der pyro und metaarsensäure, sowie einiger Salze derselben, Diss., Erlangen, 1879.
- (7) FLEURY, *J. Pharm. Chim.* (7), 1920, 21, 385.
- (8) MENZIES et POTTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1912, 34, 1452.
- (9) V. AUGER et N. IVANOFF, *C. R.*, 1938, 206, 754.
- (10) SETTERBERG, *J. prakt. Chem.*, 1847, 40, 25.

(Laboratoire de Pharmacie Chimique de la Faculté
de Pharmacie de Paris).

**N° 167. — Condensation des cétones par les chlorures
d'acides, en présence de chlorures métalliques; par
J. COLONGE et K. MOSTAFAVI.**

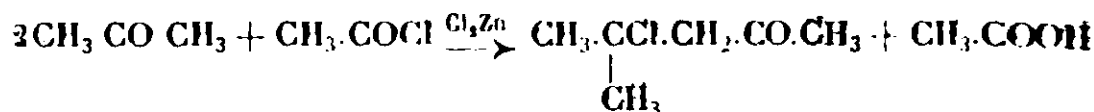
(27.6.1938.)

Reprenant une réaction préconisée par Descudé, les auteurs étudient le rôle de chacun des réactifs, l'influence de divers chlorures d'acides et de divers chlorures métalliques, le champ d'application de la réaction ainsi que son mécanisme.

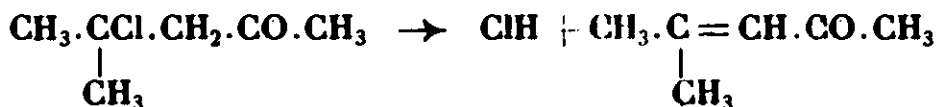
Parmi les nombreuses méthodes préconisées pour condenser les cétones sur elles-mêmes et obtenir ainsi soit des β -hydroxycétones ou cétols, soit des cétones éthyléniques, bien peu paraissent applicables aux cétones aliphatiques autres que celles en $-CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (1).

Quand on examine, en effet, les divers réactifs qui ont été signalés pour réaliser ces condensations, on constate que la plupart n'ont pas été systématiquement étudiés et que l'on ignore l'étendue de leur champ d'application. C'est le cas des chlorures d'acides organiques qui furent mis en œuvre par Descudé (2).

Cet auteur montra que la diméthylcétone, la méthyléthylcétone et la méthylpropylcétone étaient susceptibles d'être transformées en cétones β -chlorées de duplication par l'action des chlorures d'acétyle ou de benzoyle, en présence de chlorure de zinc; avec l'acétone ordinaire, par exemple, on a la réaction suivante :



On peut ensuite enlever une molécule d'acide chlorhydrique au composé précédemment formé et obtenir une cétone éthylénique :



Descudé montra que le chlorure d'acide seul ou le chlorure de zinc seul ne pouvaient provoquer la condensation et que la présence des deux composés était nécessaire. Il employa des doses massives de réactifs sans chercher à savoir si l'un d'eux et plus spécialement le chlorure de zinc, ne pouvait pas jouer un rôle purement catalytique. De ses essais, ce chimiste concluait que les *cétones en général* devaient se condenser dans les conditions précédentes.

Depuis 1903 il ne semble pas que la méthode de Descudé ait été fréquemment utilisée; signalons cependant que les chimistes anglais Abbott, Kon et Satchell (3) l'ont appliquée à la méthyléthylcétone en faisant varier les conditions de température mais non pas les proportions de réactifs et que Kon et Leton (4) ont condensé la méthylpropylcétone dans les mêmes conditions.

Des travaux plus récents ont montré que les cétones à radicaux polycarbonés linéaires et surtout ramifiés étaient beaucoup plus difficiles à condenser que les méthylcétones en $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$; on pouvait donc mettre en doute la possibilité de la généralisation de la méthode aux chlorures d'acides organiques.

C'est pour préciser un certain nombre de points tels que le rôle du chlorure de zinc, l'influence de la nature du chlorure d'acide et les possibilités de la méthode, que nous avons fait une étude systématique de la réaction de Descudé (*). Voici les principaux paragraphes de cette étude :

1. Condensation de la méthyléthylcétone par le chlorure d'acétyle, en présence de quantités décroissantes de chlorure de zinc.
2. Condensation des méthylcétones par le chlorure d'acétyle, en présence de chlorure de zinc.
3. Condensation de la diéthylcétone par divers chlorures d'acides, en présence de chlorure de zinc.
4. Condensation de la diéthylcétone par l'oxychlorure de phosphore, en présence de divers chlorures métalliques.
5. Condensation de diverses cétones par l'oxychlorure de phosphore.
6. Étude du mécanisme de la réaction.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Technique.

Avant d'exposer les résultats, indiquons d'abord le mode opératoire général suivi pour faire la condensation et pour extraire ensuite la cétone éthylénique.

(*) Les principaux résultats de cette étude ont été signalés à la séance du 25 juin 1937 de la section de Lyon (*Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 14).

L'appareil utilisé comprend un ballon muni d'un agitateur mécanique, d'une boule à brome et d'un thermomètre ; ce ballon est placé dans un bain d'eau courante permettant de maintenir la température de la masse réactionnelle entre 15 et 20°. La cétone et le chlorure métallique sont placés dans le ballon, tandis que le chlorure d'acide, contenu dans la boule à brome est ajouté goutte à goutte (30 minutes pour 0,6 mol./grammes).

Après 24 heures ou 48 heures de repos, on traite par l'eau, on décante la partie cétonique insoluble ; celle-ci est déchlorhydratée par chauffage à reflux avec un excès de diméthylaniline ; puis on reprend par l'eau acidulée, on décante la couche supérieure que l'on rectifie.

*I. Condensation de la méthyléthylcétone
par le chlorure d'acétyle, en présence de chlorure de zinc.*

Cette série d'essais a été entreprise dans le but de savoir si les doses massives de chlorure de zinc employées par Descudé pouvaient être remplacées par de plus faibles.

Pour chaque essai nous utilisons, une molécule-gramme de cétone et 0,6 mol. de chlorure d'acétyle ; la température est maintenue entre 15 et 20° ; la durée est de 24 heures et la cétone éthylénique est recueillie entre 150 et 160° sous la pression ordinaire ; les résultats sont réunis dans le tableau n° 1.

TABLEAU I.

N° de l'essai	quantités de ZnCl ₂	Rend ^t en cétone éthylénique	Produits plus condensés
1	40 g.	13 g. — 21 0/0	11 g.
2	20	18 28,5	9
3	10	22 35	11
4	5	26 41	6
5	0	0 0	0

Nous avons donc constaté que la quantité de chlorure de zinc peut être abaissée pratiquement à 5 g. par molécule-gramme de cétone, quantité *six fois plus faible* que celle indiquée par Descudé. Dans ces conditions, le rendement en cétone éthylénique est maximum, tandis que celui en produits plus condensés est minimum. Le chlorure de zinc joue donc un rôle purement catalytique.

Il est d'ailleurs curieux de constater que notre rendement est le même que celui de Descudé qui, pour 100 g. de méthyléthylcétone, 100 g. de chlorure d'acétyle et 40 g. de chlorure de zinc, obtient 35 g. de cétone éthylénique, soit 40 0/0 de la théorie.

Le produit obtenu, bouillant entre 150° et 160°, est rectifié et passe presque complètement entre 155° et 158° ; $d_4^{15} = 0,867$.

Semicarbazones. — On dissout 5 g. d'acétate de sodium dans 20 cm³. d'eau ; on ajoute 6 g. de semicarbazide, 6 g. de cétone et 30 cm³ d'alcool ; la semicarbazone précipite rapidement. Après 48 heures, on essore et sèche ; poids 6 g. ; F. 172°.

Les eaux-mères abandonnent par dilution avec leur volume

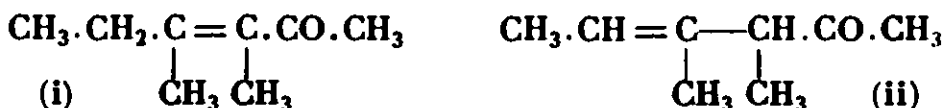
d'eau, 2 g. d'une deuxième semicarbazone qui fond à 111°. Soit un rendement total de 92 0/0 de la théorie.

La première est purifiée par cristallisation dans l'alcool à 50 0/0; elle fond alors à 182-183°.

Analyse Trouvé N 0/0 : 23,08; calculé pour $C_9H_{11}ON_3$: 22,95

La deuxième semicarbazone fond à 131° après cristallisation dans l'alcool dilué.

Les propriétés précédemment énoncées sont très voisines de celles données par l'un de nous (5) pour la *diméthyl-3.4-hexène-3-one-2* :



qui se forme lorsque l'on condense la méthyléthylcétone par l'acide chlorhydrique et par Abbott, Kon et Satchell (*loc. cit.*) qui utilisent la méthode de Descudé; mais il est probable, ainsi que ces derniers auteurs l'ont montré, que le produit brut est un mélange des cétones α - et β -éthyléniques (I et H).

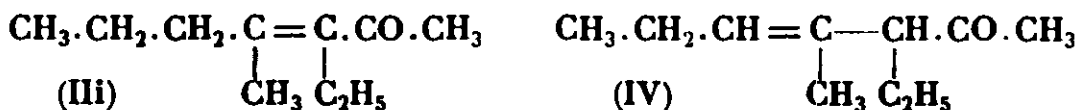
II. Condensation des méthylcétones par le chlorure d'acétyle en présence de chlorure de zinc.

Pour une molécule-gramme de cétone, nous utilisons 0,6 mol. de chlorure d'acétyle et 5 g. de chlorure de zinc; température 20°, durée 24 heures. Les rendements en produits de condensation ont été de :

41 0/0 pour la méthyléthylcétone
42 0/0 — — méthylpropylcétone
57 0/0 — — méthylamylcétone
50 0/0 — — méthylhexylcétone

Avec les méthylcétones aliphatiques de la forme $R \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, le rendement en cétone éthylénique n'est donc pas influencé par la condensation en carbone, il reste constant. Ceci est un avantage sur la méthode à l'acide chlorhydrique qui conduit à des rendements s'abaissant rapidement quand on s'élève dans la série.

Méthylpropylcétone. — La constitution du produit formé par application de la méthode de Descudé à la méthylpropylcétone a été donnée par Kon et Leton (*loc. cit.*); ce serait un mélange des cétones α - et β -éthyléniques (III) et (IV) :



Ce mélange, d'après nos observations, possède les propriétés suivantes :

$E_{750}^{20} 198-199^\circ$; $d_4^{20} = 0,869$; $n_D^{20} = 1,4500$
Analyse Trouvé C 77,7; H 11,85
Calculé pour $C_{10}H_{16}O$: 77,92; 11,68

La semicarbazone se forme très lentement et avec un rendement ne dépassant pas 30 0/0 de la théorie; elle fond à 153-154°.

Analyse Trouvé N 20,05; calculé pour $C_{11}H_{10}ON_2$: 19,9

D'après Kon et Leton (*loc. cit.*) cette semicarbazone serait celle de la cétone (IV).

Méthylamylcétone. — Le produit obtenu distille entre 147° et 157° sous 29 mm.; on isole, par une deuxième rectification, une portion importante bouillant entre 150° et 153° sous 30 mm.

Analyse Trouvé C 79,12; H 12,68
Calculé pour $C_{14}H_{20}O$: 80,0 12,38

La constitution d'un tel produit n'a pas été étudiée.

Méthylhexylcétone. — La cétone éthylénique de condensation bout à 160-162° sous 16 mm.

$d_4^{13} = 0,853$; $n_D^{13} = 1,4581$
Analyse Trouvé C 79,15; H 12,61
Calculé pour $C_{16}H_{26}O$: 80,67 12,60

Nous ne pouvons expliquer le déficit du pourcentage de carbone.

III. Condensation de la diéthylcétone par divers chlorures d'acides.

Nous avons déjà signalé que Descudé avait essayé de condenser les trois premiers termes des méthylcétones aliphatiques non seulement par le chlorure d'acétyle, mais aussi par le chlorure de benzoyle.

Il était intéressant de rechercher si l'activité d'autres chlorures d'acides organiques ou minéraux ne serait pas supérieure à celle des chlorures précédents.

Pour diverses raisons la méthyléthylcétone a été remplacée par la diéthylcétone.

La technique est la suivante : on utilise une mol./g. de cétone, 10 g. de chlorure de zinc, 0,6 mol./g. de chlorure d'acide pour les monochlorures, 0,3 mol./g. pour les dichlorures, etc...; la température est maintenue entre 15° et 20°, la durée est de 48 heures. Les résultats sont rassemblés dans le tableau n° 2.

TABLEAU II.

Chlorure d'acide	Rend. en cétone éthylénique	Produits plus condensés
Chlorure d'acétyle	17 g. ou 22 0/0	8 g.
— de benzoyle	20 — 26	7
Chlorure de <i>p</i> -toluènesulfonyle.	0 — 0	0
— de thionyle	7 — 8	23
— de sulfuryle	13 — 16	3
Trichlorure de phosphore	0 — 0	0
Oxychlorure de phosphore } a.	24 — 34	4
} b.	30 — 52	4

a/ 0,16 mol.; b/ 0,33 mol.;

Ces essais indiquent que les chlorures d'acides arylsulfoniques ne sont pas des agents de condensation et que les chlorures d'acides

aromatiques ne sont guère plus avantageux que le chlorure d'acétyle ; en outre, parmi les chlorures des polyacides minéraux, seuls, ceux contenant encore de l'oxygène sont capables de condenser les cétones (SOCl_2 , SO_2Cl_2 , POCl_3), mais il n'y a que l'oxychlorure de phosphore qui présente un avantage marqué sur le chlorure d'acétyle.

Remarquons que pour avoir un bon rendement en produit de condensation, l'oxychlorure de phosphore doit être employé à raison de 1 fonction chlorure d'acide par molécule de cétone. Les résultats fournis par ce chlorure peuvent être rapprochés de ceux de Backès (6) qui aldolise les aldéhydes par les chlorures d'acides minéraux (SOCl_2 , SO_2Cl_2 , POCl_3) sans la seconrs, il est vrai, du chlorure de zinc.

Voici la description d'une opération type : on ajouta 10 g. de chlorure de zinc fondu et pulvérisé à 86 g. de diéthylcétone, puis 54 g. d'oxychlorure de phosphore rectifié en 40 minutes et en refroidissant. Après 48 heures de repos on traite par 200 cm³ d'eau ; la couche cétonique est lavée à l'eau et déchlorhydratée par chauffage à reflux avec 50 g. de diméthylaniline. On termine selon le mode opératoire habituel et l'on obtient 40 g. de cétone bouillant entre 183° et 193° sous 750 mm. ; soit un rendement de 52 0/0 de la théorie.

Le produit est fractionné à nouveau ; il passe principalement entre 186° et 190°.

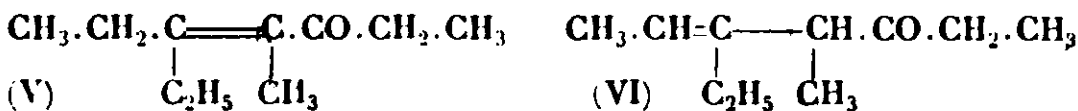
$$E_{\text{D}}^{13} = 186-190^\circ ; \quad d_4^{13} = 0,865 ; \quad n_D^{13} = 1,450$$

$$\text{Analyse} \quad \text{Trouvé} \quad \text{C } 77,70 ; \quad \text{H } 11,75$$

$$\text{Calculé pour } \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} : 77,92 ; \quad 11,68$$

Semicarbazone. — Elle s'obtient avec un rendement de 50 0/0 de la théorie ; après cristallisation dans l'alcool dilué, elle fond à 108-109°.

Ces propriétés concordent avec celles données par J. Colonge (7) pour la méthyl-4-éthyl-5-heptène-4-one-3 (V) ; tandis que Kou et Laton (*loc. cit.*) prétendent que la semicarbazone précédente serait celle de la méthyl-4-éthyl-5-heptène-5-one-3 (VI) :



IV. Condensation de la diéthylcétone par l'oxychlorure de phosphore en présence de divers chlorures métalliques.

L'utilisation de chlorures métalliques catalyseurs, autres que le chlorure de zinc, était un problème qui se posait également.

Prenant une molécule-gramme de diéthylcétone pour 0,33 mol. d'oxychlorure de phosphore, la température étant maintenue à 20° et la durée de condensation à 48 heures, nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau n° 3.

TABLEAU III.

Chlorure métallique	Rend ^t en cétone éthylénique		Produits plus condensés
Neant	2 g.	ou 2,5 0/0	4 g.
ZnCl ₂ , 10 g.....	40	52	4
AlCl ₃ , 10 g.....	18	24	3
CdCl ₂ , 10 g.....	0	0	0
MgCl ₂ , 10 g.....	12	15,5	4
FeCl ₃ , 10 g.....	22	28	4
SnCl ₄ , 10 g.....	40	52	3
SnCl ₂ , 2 H ₂ O 12 g..	32	42	6
HgCl ₂ , 10 g.....	30	30	8

De nombreux chlorures métalliques peuvent donc catalyser la condensation des cétones par l'oxychlorure de phosphore, mais seul, le chlorure stannique est aussi actif que le chlorure de zinc puis, viennent le chlorure stanneux et le chlorure mercurique.

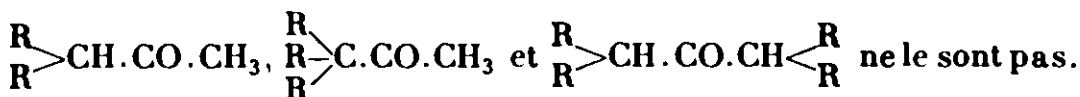
V. Condensation de diverses cétones par l'oxychlorure de phosphore.

Pour connaître le champ d'action de l'oxychlorure de phosphore qui s'est révélé comme le plus puissant de tous les chlorures d'acides, nous l'avons expérimenté avec diverses cétones aliphatiques, en présence de chlorure de zinc ; les résultats sont les suivants :

TABLEAU IV.

Cétone	Chlorure de zinc	Rend ^t en cétone éthylénique		Produits plus condensés
Méthyléthylcétone.....	néant	30 g.	ou 47,5 0/0	5 g.
Méthyléthylcétone.....	10 g.	20	32	19
Diéthylcétone.....	10	40	52	4
Méthylisopropylcétone.	10		traces	néant
Pinacolone.....	10		néant	néant
Isobutyron.....	10		néant	néant

Les cétones $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ sont donc condensées par l'oxychlorure de phosphore, sans le secours catalytique du chlorure de zinc; en présence de celui-ci, la condensation est poussée beaucoup trop loin. Les cétones $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$ sont condensées en présence de chlorure métallique et toutes les autres :

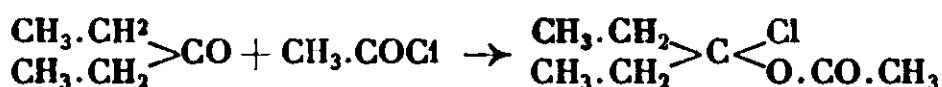


En somme, l'oxychlorure de phosphore, utilisé en présence de chlorure de zinc, possède une activité comparable à celle de l'acide bromhydrique étudiée par l'un de nous (8).

VI. Etude du mécanisme de la réaction de condensation.

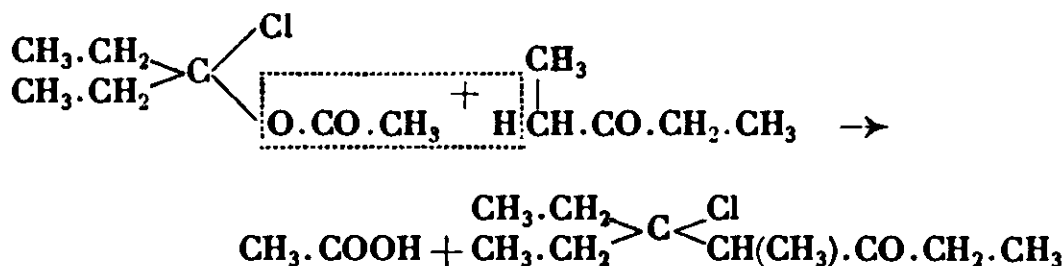
La réaction a lieu entre deux réactifs : la cétone et le chlorure d'acide, en présence d'un catalyseur : le chlorure métallique ; les produits formés sont la cétone β -chlorée et l'acide organique ou minéral.

On peut admettre que dans une première phase le chlorure d'acide donne, avec une molécule de cétone, un ester chlorhydrique et organique de la forme hydrate de cétone :



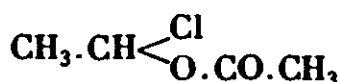
cette réaction étant catalysée par le chlorure métallique.

Puis, dans une deuxième phase, ce composé réagit sur l'autre molécule de cétone :



La formation de l'acide organique libre se démontre très facilement en utilisant le chlorure de benzoyle; la masse réactionnelle devient solide et l'on peut isoler l'acide benzoïque par simple essorage.

L'ester mixte de la forme hydrate de cétone dont nous avons admis la formation transitoire n'est pas un composé stable; il n'a pu être isolé; mais à partir des aldéhydes on a pu préparer des composés analogues. C'est ainsi qu'on peut obtenir facilement l'acétate d' α -chloréthyle :



Nous avons essayé de faire réagir ce composé sur la diéthylcétone, en présence ou non de chlorure de zinc, à diverses températures; nous n'avons pu constater qu'une décomposition de l'acétate d' α -chloréthyle.

Acétate d' α -chloréthyle. — L'action des chlorures d'acides sur les aldéhydes a été maintes fois signalée (9 à 13); il faut remarquer que dans presque tous les cas le chlorure de zinc favorise la formation de l'ester mixte. Nous opérons de la façon suivante :

Dans un ballon d'un litre à réfrigérant ascendant rodé, on introduit 88 g. de paraldehyde cristallisable, 157 g. de chlorure d'acétyle et une trace de chlorure de zinc fondu; on chauffe très légèrement avec une flamme pour amorcer la réaction et l'on refroidit ensuite le ballon extérieurement si le réfrigérant s'engorge; une fois calmée, la réaction est terminée par un chauffage de 2 heures au bain-marie. La masse réactionnelle brune est distillée sous pression réduite, car à température élevée le chlorure de zinc catalyse la décomposition de l'acétate d' α -chloréthyle; sous 85 mm. on obtient les fractions suivantes :

1. < 64° 23 g.
2. 64-70° 100 g.
3. résidu 27 g.

La fraction 2 est rectifiée sous la pression ordinaire; on a ainsi 186 g. d'acétate bouillant entre 115° et 120°; rendement 75 0/0 de la théorie.

Essai de condensation avec la diéthylcétone. — Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on place 43 g. de diéthylcétone et 5 g. de chlorure de zinc; on ajoute peu à peu 61 g. d'acétate d' α -chloréthyle et l'on refroidit extérieurement le ballon par un courant d'eau; la masse brunit; on agite pendant 2 heures, puis on abandonne pendant 24 heures; il se dégage de l'acide chlorhydrique et de l'éthanal. Après hydrolyse, la couche cétonique est rectifiée; on n'isole que de la diéthylcétone. L'acétate d' α -chloréthyle a été partiellement décomposé par le chlorure de zinc.

Enfin, nous avons tenté l'action de l'acétate d' α -chloréthyle sur le dérivé sodé obtenu en traitant la diéthylcétone par l'amidure de sodium; là encore, nous avons constaté un échec.

Conclusions.

De l'ensemble des essais précédents nous arrivons aux conclusions suivantes :

Dans la réaction de Descudé le chlorure de zinc est un véritable catalyseur puisqu'il peut être employé en petite quantité; il peut d'ailleurs être remplacé par le chlorure stannique.

De tous les chlorures d'acides, c'est l'oxychlorure de phosphore qui est le plus actif; cependant, son activité n'est pas supérieure à celle de l'acide bromhydrique anhydre, mais son emploi est plus simple et plus avantageux que celui de l'hydracide.

Enfin, la méthode de Descudé n'est pas aussi générale que son auteur le présumait; les cétones comme la pinacolone ou l'isobutyronone sont, en effet, réfractaires à l'action des chlorures d'acides; pour celles-ci il faut donc avoir recours aux composés aminomagnésiens mixtes préconisés par V. Grignard et J. Colonge (14).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. COLONGE, Thèse, Lyon, 1934, p. 9.
- (2) M. DESCUDÉ, *Ann. Chim.*, 1908, 20, 494.
- (3) ABBOTT, KON et SATCHELL, *Chem. Soc.*, 1938, p. 2518.
- (4) KON et LETON, *Chem. Soc.*, 1931, p. 2506.
- (5) J. COLONGE, *Bull. Soc. Chim.*, 1930, 47, 432.
- (6) BACKÈS, *C. R.*, 1933, 196, 277 et 1674 et *Bull. Soc. Chim.*, 1934, 1, 169.
- (7) J. COLONGE, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 13.
- (8) V. GRIGNARD et J. COLONGE, *C. R.*, 1930, 190, 1349.
- (9) SIMPSON, *Ann. Chem.*, 1859, 108, 156.
- (10) MEYER et DULK, *Ann. Chem.*, 1374, 171, 65.
- (11) DESCUDÉ, *Ann. de Chim.*, 1908, 20, 501.
- (12) GABBUTTI, *Giorn. Chim. Applic.*, 1931, 1, 86.
- (13) ADAMS et ULLICH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, 43, 663.
- (14) V. GRIGNARD et J. COLONGE, *C. R.*, 1932, 194, 939 et 1933, 196, 1414.

(Ecole de Chimie Industrielle et Faculté des Sciences de Lyon.)

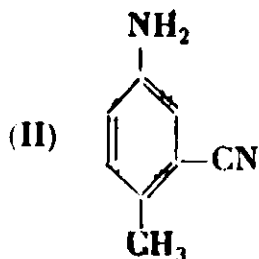
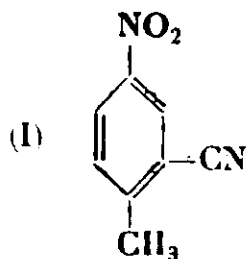
N° 168. — Quelques bases Schiff dérivées du méthyl-2 amino-5 benzonitrile ;
par Constantin CANDEA et Eugon MACOVSKI.

(4.7.1938.)

Le méthyl-2 amino-5 benzonitrile peut être facilement condensé avec les aldéhydes aromatiques en donnant les bases Schiff correspondantes. On a obtenu les produits de condensation avec le benzaldéhyde, la vanilline, le pipéronale, l'*o*-nitrobenzaldéhyde, la *m*-nitrobenzaldéhyde et le *p*-nitrobenzaldéhyde.

Parmi des substances le *p*-nitrobenzal dérivé se prête pour servir à l'identification du méthyl-2 amino-5 benzonitrile. L'*o*-nitro-benzylidène dérivé est sensible à l'action de la lumière.

Dans une note précédente (1) nous avons montré que le méthyl-2 nitro-5 benzonitrile (I) est réduit lorsqu'il est soumis en solution alcoolique et en présence d'une petite quantité de chlorure de calcium à l'action du zinc. On obtient le méthyl-2 amino-5 benzonitrile (II) à côté d'un autre produit, qui fond vers 188° et sur la constitution duquel les recherches sont en cours. L'amine ainsi obtenue, est identique à celle préparée par W. Landsberger (2) en réduisant le méthyl-2 nitro-5 benzonitrile (I) à l'aide du Sn et ClH, mais semble être plus pure; elle fond à 92° et elle est parfaitement stable à l'air, tandis que celle obtenue par W. Landsberger jaunit à l'air et son point de fusion est un peu abaissé : 88°.



On ne connaît que peu de dérivés permettant l'identification du méthyl-2 amino-5 benzonitrile : le chlorhydrate (F. vers 220°), le picrate, $C_8H_8N_2 \cdot C_6H_3O_7N_2$ (F. 177-179°) et le chloroplatinate (décomposition > 240°) décrits par W. Landsberger (2); le dérivé benzoylé, $C_{13}H_{12}ON_2$ (F. 174°) et la dicyano-3.3' diméthyl-4.4' thiocarbanilide, $C_{17}H_{14}N_4S$ (F. vers 182°) préparés et décrits par nous dans le mémoire mentionné (1). C'est pourquoi nous avons essayé d'obtenir quelques bases Schiff en condensant le méthyl-2 amino-5 benzonitrile (II) avec les aldéhydes aromatiques : benzaldéhyde, vanilline, pipéronale, *o*-nitrobenzaldéhyde, *m*-nitrobenzaldéhyde et *p*-nitrobenzaldéhyde.

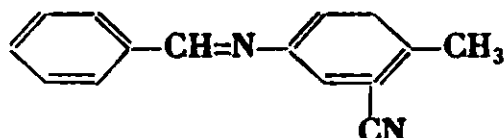
Les substances ainsi obtenues sont très solubles dans l'alcool éthylique froid, sauf le *p*-nitrobenzal dérivé, qui est relativement peu soluble dans ce dissolvant, même à chaud. Grâce à cette propriété ce dernier produit se prête bien pour servir à l'identification du méthyl-2 amino-5 benzonitrile (*m*-cyano-*p*-toluidine). En effet,

la condensation du méthyl-2 amino-5 benzonitrile avec le *p*-nitrobenzaldéhyde s'effectue en quelques minutes par simple ébullition des composants dissous dans l'alcool éthylique : par refroidissement on obtient les cristaux jaunes, aciculaires, de la base Schiff, substance qui fond après une nouvelle recristallisation dans l'alcool éthylique, à 168°.

A l'occasion de cette étude nous avons observé, que le produit de condensation du méthyl-2 amino-5 benzonitrile avec l'*o*-nitrobenzaldéhyde est très sensible à l'action de la lumière. Même à la lumière diffuse — sur la table — la substance se colore, en peu de temps, en rose. La réaction photochimique qui a lieu est très probablement analogue à celle étudiée par F. Sachs et R. Kempf (3) dans le cas de la *o*-nitrobenzylidène-aniline et nous y reviendrons.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Benzal-m-cyano-p-toluidine $C_{15}H_{12}N_2$.



On dissout dans 3 cm³ d'alcool éthylique 95 0/0 0,39 g. méthyl-2 amino-5 benzonitrile et 0,30 cm³ de benzaldéhyde : on porte à l'ébullition pendant quelques minutes et on laisse en repos. Après quelque temps (pendant la nuit) il se dépose une substance blanche, cristalline. Recristallisée dans une petite quantité d'alcool éthylique elle fond à 80°. Facilement soluble dans l'alcool méthylique, éthylique, dans l'acétone ; insoluble dans l'eau. En présence des acides minéraux la substance se décompose (odeur de benzaldéhyde).

$C_{15}H_{12}N_2$ Calc. N 12,73 Tr. N 13,13

Vanillal-m-cyano-p-toluidine $C_{16}H_{14}O_2N_2$.



0,26 g. méthyl-2 amino-5 benzonitrile, 0,30 g. vanilline et 3 cm³ d'alcool éthylique. On effectue la synthèse de la même manière que dans le cas du benzaldérivé.

Recristallisée dans l'alcool éthylique aqueux (75 0/0) la substance fond à 132°. Petites aiguilles jaune pâle.

$C_{16}H_{14}O_2N_2$ Calc. C 72,15 H 5,30 N 10,53
Tr. 72,17 5,81 10,75

Pipéronal-m-cyano-p-toluidine $C_{16}H_{12}O_2N_2$.

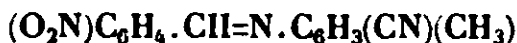


0,26 g. méthyl-2 amino-5 benzonitrile, 0,30 g. pipéronale et 3 cm³ d'alcool éthylique. On effectue la synthèse de la même manière que dans le cas précédent.

La substance obtenue est recristallisée dans l'alcool éthylique aqueux (75 0/0). Grandes aiguilles jaunes, F. 127°.

$C_{15}H_{11}O_2N_3$	Calc.	C 72,70	H 4,58	N 10,61
	Tr.	72,87	4,55	10,99

O-nitrobenzal-*m*-cyano-*p*-toluidine $C_{15}H_{11}O_2N_3$.



0,39 g. méthyl-2 amino-5 benzonitrile, 0,45 g. *o*-nitrobenzal-déhyde et 3 cm³ alcool éthylique. On porte à ébullition pendant quelques minutes; on ajoute encore 5 cm³ d'alcool et on laisse refroidir. Il se dépose une substance cristalline, jaune pâle. Recristallisée dans une petite quantité d'alcool éthylique, elle fond à 134°. Exposée à la lumière, cette substance devient rose, puis rougeâtre.

$C_{15}H_{11}O_2N_3$	Calc.	C 67,90	H 4,18
	Tr.	68,18	4,25

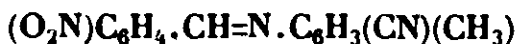
M-nitrobenzal-*m*-cyano-*p*-toluidine $C_{15}H_{11}O_2N_3$.



0,39 g. méthyl-2 amino-5 benzonitrile, 0,45 g. *m*-nitrobenzal-déhyde et 3 cm³ alcool éthylique. On effectue la synthèse de la même manière que dans le cas de la *o*-nitro-benzal-*m*-cyano-*p*-toluidine. La substance obtenue est photochimiquement inactive; F. 160°.

$C_{15}H_{11}O_2N_3$	Calc.	C 67,90	H 4,18
	Tr.	68,07	4,10

P-nitrobenzal-*m*-cyano-*p*-toluidine $C_{15}H_{11}O_2N_3$.



On porte à ébullition : 0,39 g. méthyl-2 amino-5 benzonitrile, 0,45 g. *p*-nitrobenzal-déhyde et 3 cm³ d'alcool éthylique. Puis on ajoute encore 70 cm³ alcool éthylique bouillant. Par refroidissement on obtient des cristaux jaunes du *p*-nitrobenzaldérivé, F. 168°.

$C_{15}H_{11}O_2N_3$	Calc.	C 67,90	H 4,18
	Tr.	67,86	4,27

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Ce Bulletin, 1938, 5, 1350.
- (2) W. LANDSEERGER, *Ber.*, 1898, 31, 2880.
- (3) F. SACHS et R. KEMPF, *Ber.*, 1902, 35, 2707.

(Laboratoire de Chimie de l'Ecole Polytechnique
de Timisoara, Roumanie.)

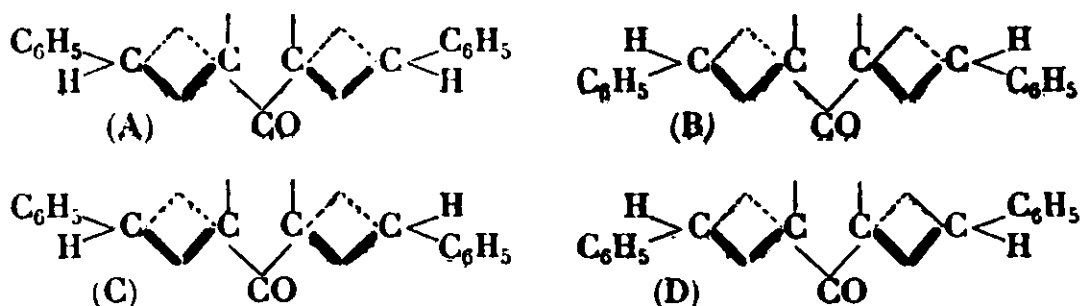
N° 169. — Contribution à l'étude de la atérochimie cyclanique (5^e mémoire). Combinaisons dibenzylidéniques stéréoisomères; par R. CORNUBERT, M. De DEMO, R. JOLY, P. LOUIS et A. STRÉBEL.

(5.7.1938.)

Dans ce mémoire les auteurs montrent que le phénomène de l'isomérisie éthylénique existe également chez les diarylidèncyclanones; dans ce mémoire et dans le suivant ils notent à deux reprises une diminution de l'intensité des réflexes cétoniques chez les cyclanones, en passant de la cyclopentanone à la cycloheptanone, conséquence de la diminution de l'activité fonctionnelle cétonique, diminution découverte par Ruzicka en s'élevant de la cyclopentanone à la cyclooctanone.

Dans les précédents mémoires de cette série (1) nous avons décrit des phénomènes d'isomérisie éthylénique chez les benzylidène- α -alcoyl- (ou aryl)-cyclanones en essayant simultanément d'apporter une contribution à l'étude stéréochimique des noyaux cyclaniques; dans le présent mémoire et dans le suivant nous nous intéresserons à des phénomènes d'isomérisie chez les diarylidèncyclanones.

La découverte par l'un de nous (2) de la transformation de la dibenzylidèncyclopentanone sous l'influence de la chaleur, nous a engagés à étudier comparativement l'isomérisation des dibenzylidène cyclo-pentanone, -hexanone et -heptanone. En supposant toujours que ces noyaux soient plans, nous rappellerons qu'il doit exister de chacun de ces corps, trois isomères inactifs par nature, les substances A et B, et le corps C (ou D, les deux figures C et D étant superposables (3) :



(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 509, 513, 520 et 534.

(2) R. CORNUBERT, *C. R.*, 1930, 190, 440.

(3) Les traits simples représentent des valences situées dans le plan de la feuille; les traits gras correspondent à des valences placées en avant de la feuille, et les traits pointillés à des valences se trouvant en arrière de la feuille. Dans une précédente publication (2) nous avons indiqué qu'il ne devait exister que deux dibenzylidèncyclopentanones que nous avons dénommées cis et trans; nous avons conçu une théorie rattachée à celle des liaisons doubles polaires et aux phénomènes d'orientation à la sodation et à la chloration étudiés par nous;

Dibenzylidèncyclopentanones
(MM. De Demo, et Louis).

La dibenzylidèncyclopentanone F. 190° décrite depuis de nombreuses années, maintenue pendant quelque temps au voisinage de son point d'ébullition sous une pression de 15-20 mm. de mercure puis distillée, fournit un solide jaune plus ou moins empâté par une résine dont l'alcool sépare une certaine quantité de matière première inaltérée, de teinte jaune franc, une substance plus soluble que la précédente, d'aspect amorphe et d'un jaune plus pâle, enfin des fractions de points de fusion variés que nous n'avons pu purifier complètement. Le produit d'aspect amorphe fondant à l'état brut à 129° a conduit, par reprise à l'alcool, à une substance F. 131° ayant la composition d'une dibenzylidèncyclopentanone. Très péniblement il a pu être isolé des cristaux brillants F. 141° de même composition centésimale; il semble que le corps F. 131° soit identique au corps F. 141°. Nous avons cherché à préparer cette substance F. 141° par condensation directe de la cyclopentanone et du benzaldéhyde sous l'influence de nombreux corps, mais sans jamais y parvenir; nous n'avons isolé que la dibenzylidèncyclopentanone F. 190° ou que des cétodols dont la déshydratation a fourni le corps F. 190°. Ces deux substances F. 141° et F. 190° ont la constitution d'une combinaison dibenzylidénique car leur hydrogénation conduit à la même α,α' -dibenzylcyclopentanone, mais nous n'avons pu obtenir de dérivés carbonyliques solides respectant l'architecture de la molécule à l'endroit des liaisons doubles.

En dehors du corps F. 141°, la dibenzylidèncyclopentanone F. 190° n'a donc donné que des substances très difficiles à purifier; cette étude se poursuit.

Dibenzylidèncyclohexanone (M. Louis).

De la même manière nous avons cherché à atteindre une nouvelle forme de la dibenzylidèncyclohexanone F. 118°, mais, quelle qu'ait été la durée du préchauffage, nous n'avons pu modifier cette substance; un essai de transposition par l'acide chlorhydrique gazeux n'a pas été plus heureux.

Dibenzylidèncycloheptanones (M. Joly).

La distillation avec préchauffage de la dibenzylidèncycloheptanone F. 108° déjà décrite par Wallach (4) a donné une nouvelle nous l'avons abandonnée du fait de certaines publications effectuées par d'autres chimistes; nous utilisons ici de nouveau la représentation classique de la liaison double bien qu'elle nous apparaisse dénuée de toute signification physique. Les figures A et B comportent deux plans de symétrie, l'un qui est celui du noyau, l'autre qui est celui passant par le CO et perpendiculaire au plan du noyau; C (ou D) ne connaît plus qu'un plan de symétrie, celui du noyau.

(4) WALLACH, *Ber.*, 1896, 29, 1600.

dibenzylidène-subérone F. 107° dont le mélange avec la précédente a fondu à 87°. Toutes deux par le nickel, ont fixé la quantité d'hydrogène correspondant à deux liaisons doubles et ont donné la même α,α' -dibenzylcycloheptanone liquide fournissant la même oxime.

Di-p-tolylidèncyclopentanones (MM. Joly et Strébel).

La di-p-tolylidèncyclopentanone a été également préparée; elle a fondu à 235-236° et sa distillation avec préchauffage a permis d'isoler un corps F. 115° de même constitution.

Les corps formés par distillation doivent être des stéréoisomères
(MM. Joly et Strébel).

Sous l'influence du rayonnement ultraviolet le corps F. 108° demeure inaltéré même après 600 heures d'irradiation tandis que le corps F. 107° se modifie rapidement. Ces deux essais ayant été exécutés isolément, nous avons soumis les deux corps côte à côte au même rayonnement pendant le même temps; simultanément nous avons irradié les dibenzylidèncyclopentanones F. 129° et 190° ainsi que la dibenzylidèncyclohexanone F. 118° (durée d'irradiation 520 heures avec une lampe ultrasol Philips neuve). L'expérience a montré que la dibenzylidèncycloheptanone F. 107° est transformée en le mélange de point de fusion minimum F. 84-86° des deux corps F. 107° et F. 108° tandis que le corps F. 108° ne subit aucune altération. Nous considérons par suite les corps F. 107° et F. 108° comme stéréoisomères.

De la même manière le corps F. 190° s'est transformé tandis que la dibenzylidèncyclopentanone F. 129° n'a pratiquement pas été modifiée; cette transformation du corps F. 190° n'a représenté qu'une très faible fixation d'oxygène; par analogie avec les dibenzylidèncycloheptanones, et aussi parce que, de ce corps irradié, nous avons pu extraire une petite quantité d'une matière fondant à 135-140°, nous pensons qu'il y a isomérisation, mais ici le phénomène est nettement plus compliqué; cette étude est poursuivie.

Par contre, pas plus que par distillation, la dibenzylidèncyclohexanone F. 118° n'a subi la moindre altération.

Enfin il a été noté que le rayonnement ultraviolet provoque une fixation d'oxygène sur la di-p-tolylidèncyclopentanone F. 235-236°. Il convient d'ajouter cependant que la fixation d'oxygène sur une diarylidèncyclanone dépend soit de la lampe Philips utilisée soit d'une impureté existant à l'état de trace et fonctionnant catalytiquement, soit positivement soit négativement; dans d'autres expériences nous avons en effet pu fixer de l'oxygène sur la dibenzylidèncyclohexanone F. 118° et abaisser davantage le point de fusion de la dibenzylidèncyclopentanone F. 190°.

Essai d'obtention de la dibenzylidèncyclooctanone (M. Joly).

La préparation de l'acide subérique nécessaire à la production de la cycloheptanone nous ayant simultanément fourni des mélanges d'acide azélaïque et d'acide subérique, nous en avons isolé une petite quantité d'acide azélaïque que nous avons converti en cyclooctanone par pyrogénéation du sel de thorium (5). Le but de ce travail était de comparer la vitesse de réaction des cyclanones successives avec le benzaldéhyde, la cycloheptanone ayant réagi plus difficilement que la cyclohexanone et Ruzicka et Buijs (6) ayant montré qu'à ce niveau des cyclanones fondamentales homologues, on trouve une diminution de l'activité carbonyle en montant dans la série ce que l'on interprète par une compression spatiale. Malheureusement lorsque nous avons voulu combiner la cyclooctanone F. 38 (1 mol.) avec le benzaldéhyde (2 mol.) dans les conditions utilisées pour la cycloheptanone, nous n'avons pas isolé de dibenzylidèncyclooctanone mais un corps blanc F. 134-135° qui paraît être une benzylidèneoxybenzylcyclooctanone (7). En effet sa déshydratation à l'anhydride acétique par chauffage pendant 10 heures, a fourni un liquide ayant la composition voulue (8). Nous rappellerons que la dibenzylidèncyclooctanone a déjà été décrite comme constituant un liquide (9).

En résumé nous pensons avoir mis en évidence le phénomène de l'isomérisation éthylénique chez les diarylidèncyclanones, mais jusqu'ici le nombre des corps purs obtenus s'est révélé inférieur à celui que permet de prévoir la théorie des noyaux plans.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Nous décrirons ici nos expériences relatives aux corps suivants : dibenzylidèncyclopentanones et -cyclohexanone, di-*p*-tolylidèncyclopentanones; nous reportons à un sixième mémoire l'étude des dibenzylidèncycloheptanones et de l'action du rayonnement ultraviolet sur toutes ces substances.

I. — *Dibenzylidèncyclopentanones* (MM. De Demo et Louis).

Ayant été amené à distiller la dibenzylidèncyclopentanone F. 190°, l'un de nous a constaté que ce produit qui passe à 267° sous 21 mm., fournit un produit en partie résinifié; ce dernier, par reprise à l'alcool, abandonne d'abord une certaine quantité de matière première inaltérée, de teinte jaune citron, puis une substance jaune pâle dont le point de fusion a tout d'abord été stabi-

(5) Ruzicka et Brückner, *Helv. Chim. acta.*, 1926, 9, 339.

(6) Ruzicka et Buijs, *Helv. Chim. acta.*, 1932, 15, 8.

(7) *Analyse*. — Trouvé : H 0/0, 7,8; 7,8; C 0/0, 82,4; 82,45. — Th. pour $C_{22}H_{24}O_2$: H 0/0, 7,5; C 0/0, 82,5.

(8) *Analyse*. — Trouvé : H 0/0, 7,15; C 0/0, 87,0. — Th. pour $C_{22}H_{24}O$: H 0/0, 7,3; C 0/0, 87,4.

(9) Godschot, *C. R.*, 1931, 192, 962.

lisé à 129°, enfin des produits d'une teinte bistre plus foncé fondant dans un grand intervalle de température de 110 à 125° (2).

Le corps F. 129°, plus soluble dans l'alcool que la matière première et de teinte bien moins accentuée, a été analysé; il a été constaté qu'il s'agissait d'une dibenzylidèncyclopentanone.

Trouvé : H 0/0, 6,16; C 0/0, 87,84. — Th. C., H., O : H 0/0, 6,15; C 0/0, 87,02.

Il en présente également la constitution car l'hydrogénation des deux corps F. 190° et F. 129° a conduit à l'α α'-dibenzylcyclopentanone F. 39° (10)

Ce produit F. 129° se formant évidemment sous l'influence de la chaleur, et la transformation n'étant qu'incomplète, nous nous sommes demandé si cette transformation n'exigeait pas un certain temps de chauffage; nous avons par suite réalisé des expériences en chauffant la substance au reflux dans le vide avant de distiller. Toute une systématique a été effectuée dans le but d'accroître le rendement en corps F. 129°; cette systématique a porté sur les facteurs suivants : 1° quantité de corps F. 190°; 2° mode de chauffage; 3° durée du chauffage avant distillation; 4° dimensions du ballon de distillation; 5° vitesse de distillation; 6° nature du corps chauffé et distillé (corps F. 190° pur ou produit provenant d'une première distillation); 7° surchauffe des vapeurs; 8° refroidissement des vapeurs à l'air ou par la glace. Malgré la multiplicité des essais réalisés, il nous a été impossible d'obtenir des résultats constants; nous avons simplement remarqué que pour favoriser la formation du corps F. 129°, deux conditions doivent être satisfaites, la première étant essentielle : 1° chauffer la substance F. 190° au voisinage de son point d'ébullition pendant 10 à 15 minutes avant de distiller; 2° prendre un produit déjà distillé une fois.

L'expérience nous a conduits à opérer par fractions de 10 g.; la quantité maxima de produit F. 129° ainsi obtenue a été de 3,5 g., la quantité minima a été 0,2. Avec dix fois 10 g. de corps F. 190°, en préchauffant pendant le temps requis, on obtient en général 65 g. d'un produit passant à 275-300° sous 15 mm. et 35 g. de résines. Par l'alcool les 65 g. du distillat conduisent pour moitié à la matière première et pour moitié à une portion F. 100-120°. La purification de ces fractions basses a fourni un corps de teinte bistre fondant à 131°. Toutes les queues de cristallisation de ce produit ont été également réunies. Il a été ainsi trouvé un dépôt fondant à 134° de teinte jaune brun clair; soumis à une série de cristallisations il en a été obtenu 1,6 g. d'un corps F. 141° se présentant en lamelles jaunâtres très brillantes à côté de portions fondant entre 105 et 115°. Des solutions alcooliques ayant conduit à la fraction F. 134° il a été isolé d'une part des produits blancs F. 136-137°, 170-190°, 125-126° et 105-115°, d'autre part un corps brunâtre F. 220-230° ainsi que des résines. Dans une série de distillations, la purification des portions basses a conduit à une portion F. 95-100° dont nous n'avons pu remonter le point de fusion.

(10) Comme il sera indiqué dans un prochain mémoire, cette hydrogénation peut conduire aussi à des mélanges des deux stéréoisomères F. 39° et F. 58°.

Aucune de ces dernières fractions n'a pu être amenée à point fixe et n'a encore été examinée.

La substance F. 141° répond encore à la composition d'une dibenzylidèncyclopentanone :

Trouvé : H 0/0, 6,80 ; C 0/0, 87,28.

Le mélange de cette substance avec le corps F. 131° a fondu à 134°. Nous considérons, au moins jusqu'à nouvel ordre, que le corps F. 131° est le corps F. 141° impur ; d'abord le point de fusion à l'épreuve du mélange n'interdit pas cette conclusion, ensuite la purification du corps F. 134° en le corps F. 141° a fait isoler une petite quantité de dibenzylidèncyclopentanone F. 190°. Dans tous les cas ce corps F. 141° a bien la constitution voulue ; son hydrogénation catalytique au nickel, a donné la benzylidène- α -benzylcyclopentanone F. 129° et le trimère F. 240°, ainsi que l' α,α' -dibenzylcyclopentanone F. 39°.

Nature des corps F. 141° et F. 190°. — Que sont ces deux corps l'un par rapport à l'autre ? S'agit-il d'isomères ou de formes cristallines ?

Pour répondre à cette question, nous avons essayé de faire des dérivés cristallisés, malheureusement sans résultats. Pour la semicarbazone nous avons utilisé dans l'alcool jusqu'à 10 mol. de chlorhydrate de semicarbazide et 10 mol. d'acétate de sodium pour une de cétone en chauffant au reflux pendant six heures. En utilisant le mode opératoire pratiqué par Knoepfer (11) pour préparer la semicarbazone de la dibenzylidèneacétone, agitation d'une semaine dans l'acide acétique avec les quantités équimoléculaires de réactifs, le résultat a été encore négatif ; il en a été encore de même en réalisant une ébullition de dix heures. En prenant 10 mol. de réactifs et en chauffant à l'ébullition pendant six heures, nous n'avons retrouvé que 50 0/0 de la matière en expérience ; le reste était résinifié (12).

Nous avons également tenté d'atteindre l'oxime d'abord par la méthode qui a permis à Minunni (13) de préparer l'oxime de la dibenzylidèneacétone ; cette opération qui se pratique à froid, n'ayant pas réussi, nous avons opéré à chaud, mais même avec 10 mol. de réactifs pour une de cétone, nous avons toujours récupéré la matière première ; le sel de Crismer, même employé en excès, n'a pas davantage donné satisfaction.

La phénylhydrazine, la dinitrophénylhydrazine, même en grand excès (6 mol.) n'ont pas fourni de dérivés.

Klagges (14) ayant pu isoler un alcool tertiaire en faisant agir le bromure d'éthylmagnésium sur la benzylidèneacétone, nous avons également tenté l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur les corps F. 131° et F. 190° ; les produits ont été retrouvés en grande proportion résinifiés et nous n'avons pas isolé d'alcool tertiaire.

(11) KNÖPFER, *Monatsh.*, 1911, 32, 761.

(12) Ce résultat négatif est en harmonie avec celui énoncé par POGGI et GUASTALLA, *Gazz. Chim. Italiana*, 1931, 61, 425.

(13) MINUNNI, *Gazz. Chim. Italiana*, 1897, 27, 268.

(14) KLAGES, *Ber.*, 1906, 39, 2594.

Ne pouvant modifier le carbonyle des substances F. 190° et F. 141° nous avons essayé de préparer des corps différents par disparition des liaisons doubles; l'hydrogénation ne permettant aucune différenciation, nous avons fixé du brome en utilisant le mode opératoire de Vorländer et Hobohm (15). La cétone F. 190° a fourni le tétrabromure F. 176° de ces auteurs; la cétone F. 131° a engendré le même corps à côté d'une petite quantité d'une matière légèrement bistre, d'aspect amorphe F. 80-85° qui paraît être un isomère du premier tétrabromure.

Trouvé : Br 0/0 54,4, — Th. : 55,1 (16).

Essais réalisés dans le but d'atteindre une meilleure méthode de préparation de la cétone F. 141° (M. De Demo).

1) *Par condensation de la cyclopentanone et de l'aldéhyde benzolique.* — La précédente méthode de préparation fait perdre beaucoup de matière et de temps; il convenait donc de trouver un procédé plus intéressant.

L'idée la plus simple était évidemment de trouver des conditions de condensation de la cyclopentanone et de l'aldéhyde benzolique fournissant ce corps F. 141° et non la substance bien connue F. 190°; cette idée avait paru exploitable, car dans une condensation réalisée sous l'influence de la soude avec les poids de matière de Vorländer et Hobohm (15), il avait été obtenu un produit brut suintant à 145° et fondant graduellement jusqu'à 185°; son épuisement à l'alcool avait donné un dépôt fondant à 135-145° dont le traitement ultérieur a fourni un produit presque blanc F. 135-145°. Le mélange de ce dernier avec le corps F. 131° a fondu à 117-127°. Il n'y avait donc pas identité, mais il y avait tout de même une indication que les produits de condensation pouvaient ne pas être seulement le corps bien connu F. 190°. Aussi avons nous essayé de nombreux agents de condensation en opérant en milieu hydroalcoolique. Notre mode opératoire général a été le suivant : au mélange de cétone (1 mol.) et d'aldéhyde (2 mol.) (les quelques essais qui seront décrits se référeront, sauf indications contraires, à 4 g. de cétone, 11 g. de benzaldéhyde et 50 cm³ d'alcool ordinaire), on ajoute une solution hydroalcoolique d'agent de condensation (généralement à 50 0/0 d'alcool). On abandonne pendant un temps variable, précipite par l'eau, essore, lave à neutralité au tournesol, sèche et pèse. On dissout dans l'alcool bouillant; la dibenzylidèncyclopentanone F. 190° se dépose par refroidissement; par concentration de la solution alcoolique, des fractions de point de fusion inférieur se déposent. Les divers agents de condensation utilisés ont créé les uns un milieu acide, les autres un milieu alcalin. Nous résumerons nos résultats de la façon suivante :

(15) VORLÄNDER et HOB OHM, *Ber.*, 1896, 29, 1836.

(16) L'analyse a été faite par la méthode de Baubigny; l'attaque par le mélange sulfochromique est assez difficile; elle a lieu vers 120°; pour être sûr d'avoir une décomposition totale, il faut élever la température jusqu'à 170° en chauffant le ballon à feu nu pendant quelques instants.

les agents acides ne nous ont fourni que le corps F. 190°, les agents alcalins, suivant leur nature et les conditions d'utilisation, ont engendré soit un cétodiol F. 158°, soit un cétodiol F. 178°, soit la précédente combinaison dibenzylidénique F. 190°; le corps F. 141° n'a jamais pu être isolé, même à l'état impur F. 131°. Nous décrirons rapidement les résultats obtenus avec chaque agent de condensation (17).

Acide chlorhydrique. — On obtient le corps F. 190°, mais si la concentration est trop forte, il y a simultanément production d'une huile rouge; à concentration nettement plus faible, on ne trouve plus qu'une petite quantité de résines, mais le rendement en corps F. 190° est alors de l'ordre de 8-10 0/0.

Acide acétique. — En dissolvant le mélange cétone-aldéhyde dans l'acide acétique cristallisable et en faisant bouillir pendant 12 h., on obtient encore le corps F. 190° avec un rendement d'environ 10 0/0; le reste des matières premières a été retrouvé inaltéré.

Chlorure d'ammonium. — Avec 50 cm³ de solution aqueuse de chlorure d'ammonium à 10 0/0 il n'a pas été obtenu de cristaux, même après un contact de six mois. Or Wallach (18) déclare s'être servi de cet agent de condensation et avoir obtenu un cétodiol F. 161-162°, mais il ne donne aucun détail quant aux conditions opératoires qu'il a utilisées.

Cyanure de potassium. — A l'opposé des trois corps précédents, le cyanure de potassium est un bon agent de condensation. Sous l'influence de 50 cmc. de solution aqueuse de cyanure à 10 0/0, on a obtenu 13 g. de produit brut en 2 heures; ils ont été divisés en 8,5 g. de corps F. 190° et 0,3 g. de corps F. 158-172°; avec 50 cm³ de solution à 1 0/0, 13 g. ont été obtenus en 4 heures; ils ont donné 3 g. de corps F. 190° et 4,8 g. F. 144-146°; comme dans d'autres condensations on trouve que la quantité de produit fondant au-dessous de 178° augmente avec la dilution du cyanure.

Borax. — Le borax conduit aussi au corps F. 190° mais avec un rendement médiocre. *Sulfure de potassium* 50 cm³ de solution aqueuse de ce sel à 10 0/0 réalisent une condensation complète en une demi-heure; on isole 12,2 g. de corps F. 190° et 0,8 g. d'un corps jaune F. 154-158°. *Ammoniaque.* L'ammoniaque donne le corps F. 190° à côté d'une quantité abondante de résine.

Pipéridine. — Il faut remarquer d'abord que l'addition de dix gouttes de pipéridine à un mélange des quantités précédentes de cétone et d'aldéhyde, ne donne pas naissance à une cristallisation. Au contraire avec ces mêmes quantités, mais en ajoutant un mélange de 50 cm³ d'eau et 55 cm³ d'alcool, on obtient 14 g. de produit F. 143-147° en 36 heures; si l'on porte la quantité de pipéridine à 3 cm³ avec un temps de contact de 48 heures, on isole 9 g. de corps F. 190°. On trouve ainsi le cétodiol F. 152° surtout si la concentration en pipéridine est faible.

Triéthylamine. — Le mélange de cétone et d'aldéhyde ne se condense pas par addition de triéthylamine, mais si l'on prend

(17) Pour tous détails, consulter la thèse de M. DE REMO, Nancy, 1934.

(18) WALLACH, *Terpene und Campher*, 2^e éd., p. 393.

8 gouttes de triéthylamine, 50 cm³ d'eau et 55 cm³ d'alcool ordinaire, on obtient après quatre jours de contact, 11 g. d'une substance très légèrement jaune F. 150-151°, fondant à 158° après purification; il s'agit d'un cétodiol comme nous le verrons plus loin: il ne se forme qu'un peu de corps F. 190°.

Triméthylamine. — Cette base a fourni deux fractions bien différentes: la moins soluble fond à 170-175° et à 178° après purification, la plus soluble fond à 151°.

Hydrate de tétraméthylammonium. — Dans les conditions dans lesquelles nous avons opéré: 4 g. de cétone ont donné 1,5 g. de corps F. 190° à côté du cétodiol F. 178°. *Carbonate de sodium.* Il engendre lentement, avec un mauvais rendement, le cétodiol F. 158°.

Soude. — Différents essais ont été réalisés qui ont fait aboutir aux conclusions suivantes: a) une faible concentration en soude augmente la proportion des produits de point de fusion inférieur à 170°, généralement compris entre 140 et 170°: b) un abaissement de température ralentit la condensation et facilite la formation des corps fondant en dessous de 190°.

Alcoolates divers. — Nous avons d'abord utilisé le méthylate, le propylate, l'isobutylate puis l'amylate de sodium. Avec 0,15 g. de sodium dissous dans 40 cm³ de l'alcool considéré, il a régulièrement été obtenu 14 g. de produit brut dont il a été extrait 11 g. de corps F. 190°. Finalement nous avons tenté une condensation à haute température en utilisant un alcoolate que nous espérions ne voir agir que très lentement: le cétylate de sodium; il faut se rappeler en effet que le corps cherché F. 141° se forme à haute température. En chauffant pendant 4 heures en tube scellé à 250°, 2 g. de cétone et 6 g. d'aldéhyde additionnés de 0,05 g. de sodium dissous dans 25 g. d'alcool cétylique fondu, nous avons obtenu 4 g. d'un corps F. 190° à côté de produits résineux.

Isolément et étude des corps ainsi obtenus.

a) *La dibenzylidèncyclopentanone F. 190°* — Le meilleur rendement (90-95 0/0) a été acquis avec l'éthylate de sodium à raison de 0,3 g. de sodium dans 80 cm³ d'alcool pour 8 g. de cétone et 23 g. d'aldéhyde en abandonnant pendant une demi-heure (19).

b) *Le cétodiol F. 178°.* — $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C_5H_6O \cdot CHOH \cdot C_6H_5$. Nous l'avons surtout isolé dans la condensation à la soude à 0,5 0/0 cétone 8 g., aldéhyde 23 g., soude 0,025 g., eau 50 cm³, alcool 50 cm³) et dans la condensation suivante à la triméthylamine: amine 25 gouttes, eau 25 cm³, alcool 30 cm³. Les fractions provenant de ces deux préparations fondant au-dessous de 178° ont été jointes et purifiées; le point de fusion s'est fixé à 178°.

(19) Avec M. STRÉBEL nous avons observé que ce corps est faiblement soluble dans l'éther de pétrole, les alcools méthylique et éthylique froids; il est soluble dans l'éther, le benzène, l'acétone, le tétrachlorure de carbone; les meilleurs solvants sont le chloroforme même à froid, le benzène et l'acétone à leur température d'ébullition.

Analyse. — Trouvé : H 0/0, 6,91; C 0/0, 76,96; ($C_{15}H_{15}O$: H 0/0, 6,75; C 0/0, 77,02).

Par chauffage dans l'alcool ce corps se transforme partiellement en isomère F. 158°.

c) *Le cétodiol F. 158°.* — Nous l'avons surtout obtenu dans la condensation à la triéthylamine dans les conditions indiquées ci-dessus. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool, il s'est présenté sous la forme d'un corps blanc F. 158°.

Analyse. — Trouvé : H 0/0, 6,91; C 0/0, 76,61.

Il paraît correspondre au « dialdol » de Wallach F. 161-162°. Il faut noter que si l'on poursuit trop longtemps la purification de ce corps, le point de fusion descend de 158° à 154-155°. Les produits provenant des condensations à la triméthylamine ou à la pipéridine, fondant à 151-152° sont très difficiles à purifier; ils semblent contenir une certaine quantité du corps F. 178° car le mélange en proportions sensiblement égales des isomères F. 178° et 158°, fond à 151°. Il faut remarquer encore que le produit F. 152°, ébauffé au reflux de sa solution alcoolique, a fourni des produits jaunes F. 130-150° dont on a pu extraire le corps F. 190°. La même observation se fait en chauffant le corps F. 152° en présence d'eau.

2) Essais d'obtention du corps F. 141° à partir des cétodols.

La déshydratation des deux cétodols à l'anhydride acétique a donné le corps F. 190°. La distillation des cétodols à la pression ordinaire a conduit à un résultat inattendu : la destruction de ces corps en cyclopentanone et benzaldéhyde. La distillation a commencé à 165° et s'est terminée à 220°. Le distillat, de teinte jaune, a présenté l'odeur de la cétone et du benzaldéhyde; quelques gouttes de ce liquide, additionnées d'une solution de soude, ont en effet donné le corps F. 190°. Le reste du distillat a été entraîné à la vapeur; cétone et aldéhyde ont naturellement été entraînés avec la plus grande facilité, puis est passé un corps blanc F. 68-69°. Tous les produits blancs obtenus ont été purifiés et ont donné un corps F. 70° qui ne peut être que la monobenzylidèncyclopentanone (15). Dans le ballon de distillation des cétodols est restée une masse brune qui, par l'alcool, a fourni la dibenzylidèncyclopentanone F. 190°.

II. — Di-*p*-tolylidèncyclopentanones (MM. Joly et Strébel).

La cyclopentanone (6 g.) se condense très aisément avec l'aldéhyde *p*-toluique (18 g.); comme agent de condensation nous avons utilisé l'éthylate de sodium (0,3 g. de sodium dans 75 cm³ d'alcool absolu); en quelques minutes la prise en masse est faite; au bout d'une demi-heure on trouve 18 g. d'un corps jaune difficilement soluble dans l'alcool; après purification dans le chloroforme, la di-*p*-tolylidèncyclopentanone fond à 235-236°; rendement 75 0/0.

Analyse. — Trouvé : H 0/0, 7,06; C 0/0, 87,53. — Th. pour $C_{21}H_{23}O$: H 0/0, 6,94; C 0/0, 87,50.

D'une manière générale ce corps est nettement moins soluble que la dibenzylidèncyclopentanone; sa solubilité est très faible dans l'éther, l'éther de pétrole, les alcools méthylique et éthylique, l'acétone et le tétrachlorure de carbone; elle est plus forte dans le benzène et très acceptable dans le chloroforme.

La distillation de ce corps, avec préchauffage d'une demi-heure dans le vide à la température d'ébullition, a donné une petite quantité d'un stéréoisomère F. 115° de teinte jaune très pâle conduisant à la même di-*p*-tolylméthylcyclopentanone F. 67-68° que le corps F. 235-236°; celui-ci distille à 325° sous 20 mm.

III. — *Dibenzylidèncyclohexanone* (MM. De Demo, Louis et Strébel).

Ce corps F. 118° se prépare au mieux dans les conditions suivantes: on mélange 10 g. de cyclohexanone et 24 g. de benzaldéhyde; le mélange est additionné d'une solution de 4 g. de soude dans 50 cm³ d'eau et 105 cm³ d'alcool; on abandonne pendant une nuit et traite à la manière habituelle, rendement 85 0/0 (20).

Nous avons déjà eu l'occasion d'indiquer que la distillation de la dibenzylidèncyclohexanone dans les conditions qui transforment la dibenzylidèncyclopentanone F. 190° en le corps F. 141°, ne l'altérerait en rien (2). Nous sommes obligés de maintenir cette conclusion malgré tous les essais réalisés; même en augmentant la durée du préchauffage on ne retrouve que le corps initial F. 118°; le seul résultat de l'accroissement du préchauffage est l'augmentation considérable de la résinification.

De la même manière un essai de transposition par l'acide chlorhydrique en milieu cyclohexanolique, a fait récupérer 50 0/0 du corps F. 118° sans qu'on décèle d'autre corps cristallisé.

Nous avons encore essayé d'atteindre une autre dibenzylidène cyclohexanone en déshydratant un cétdiol:



préparé suivant le mode opératoire de Vorländer et Kunze (21). Le précipité formé peut être mis à cristalliser dans l'alcool, mais il ne faut pas élever la température; en effet, en chauffant la solution alcoolique vers 45-50°, le cétdiol fondant à 150-155° (au lieu de 165° d'après Vorländer et Kunze) s'est décomposé; nous n'avons plus isolé de cristaux mais une huile présentant une forte odeur de benzaldéhyde. Nous avons alors réalisé la purification en dissolvant le cétdiol dans le chloroforme dans lequel il est très soluble à froid, et en précipitant par addition d'éther de pétrole. Il a ainsi été obtenu une portion F. 160-163° tandis que les suivantes fondant

(20) Il se présente soit sous la forme de cristaux feutrés soit en cristaux grenus; d'après nos observations, chaque catégorie de cristaux se retrouve par cristallisation, les points de fusion étant d'ailleurs les mêmes.

(21) VORLANDER et KUNZE, *Ber.* 1926, 59, 2078.

à 153-156° éprouvaient, par mélange avec un cétodiol précédemment préparé, un abaissement de 3 degrés de leur point de fusion. L'analyse de cette fraction a cependant montré qu'il s'agissait d'un cétodiol :

Trouvé : H 0/0, 7,05; C 0/0, 77,20. — Th. pour $C_{20}H_{32}O_2$: H 0/0, 7,09; C 0/0, 77,42.

La déshydratation par l'anhydride acétique n'a fourni que le corps F. 118° aussi bien avec la portion F. 160-168° qu'avec la fraction F. 153-156°. Leur distillation directe, comme celle des cétodols de la cyclopentanone, a donné un mélange de cyclohexanone et de benzaldéhyde (l'addition d'une petite quantité de soude a régénéré le corps F. 118°) et dans le résidu de distillation on a décelé une petite quantité de dibenzylidèncyclohexanone F. 118°.

(Faculté des Sciences de Nancy,
Laboratoire de Chimie Organique.)

N° 170. — Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclanique (6^e mémoire). Dibenzylidèncycloheptanone atéréosomère. Action du rayonnement ultraviolet sur les diarylidèncyclanones; par R. CORNUBERT, R. JOLY et A. STRÉBEL.

(5.7.1938.)

Ce mémoire représente le développement expérimental du 5^e mémoire de cette série pour ce qui concerne les questions visées dans le présent titre.

Une dibenzylidèncycloheptanone a déjà été décrite par Wallach (1) mais cet auteur n'a pas précisé son mode de préparation; nous avons par suite réalisé une étude systématique et l'avons étendue aux corps suivants : acide subérique, subérone, dibenzylidèncycloheptanone (M. Joly).

Acide subérique. — Nous avons utilisé la méthode de Markownikoff (2); cet auteur n'indique ni la température d'oxydation nitrique de l'huile de ricin, ni la durée de l'opération; nous avons également fait varier la quantité d'acide nitrique ajoutée. Nous ne pouvons que confirmer le résultat de Markownikoff; le rendement de 19 0/0 annoncé par lui n'a pu être porté par nous qu'à 21 0/0. Pour 200 g. d'huile de ricin, nous employons 450 g. d'acide nitrique de densité 1,25 que nous introduisons en 6 heures en chauffant à 95-100 (3).

Subérone. — Il existe plusieurs méthodes de préparation de la subérone à partir de l'acide subérique : 1^o chauffage d'un mélange

(1) WALLACH, *Ber.*, 1896, 29, 1600.

(2) MARKOWNIKOFF, *Ber.*, 1893, 26, 3089.

(3) Pour tous détails consulter la thèse de M. JOLY, Nancy, 1938.

d'acide subérique et de chaux (4); 2° pyrogénéation du subérate de calcium (5); 3° chauffage d'un mélange d'acide subérique et de poudre de fer (6); 4° chauffage d'un mélange d'acide subérique, de limaille de fer et de baryte (7). Nous avons comparé les trois dernières méthodes et nous avons réalisé une étude systématique. La meilleure méthode est bien celle de Vogel dont nous avons retrouvé le rendement (33 0/0 au lieu de 32); pour 100 g. d'acide subérique nous avons employé 100 g. de limaille de fer et 3 g. de baryte (3).

Dibenzylidèncycloheptanone. — Pour préparer la dibenzylidèncycloheptanone F. 108°, Wallach (4) a utilisé l'éthylate de sodium mais sans spécifier ni la quantité d'agent de condensation ni sa concentration; il indique simplement que cette réaction se fait très facilement sans préciser le rendement. Vorländer (8) condense en présence de soude ou de potasse en solution alcoolique mais ne donne pas plus de précisions. Notre étude systématique a porté sur les agents suivants de condensation: éthylate de sodium, acide chlorhydrique, soude, méthylate de sodium, en faisant varier la durée de contact et en utilisant évidemment un mélange de 1 mol. de cycloheptanone et de 2 mol. de benzaldéhyde; toutes ces expériences nous ont donné un rendement maximum de 40 0/0 et nous ont montré que la cycloheptanone réagit plus lentement que la cyclopentanone ou que la cyclohexanone. Finalement nous avons été conduits à accroître la quantité de benzaldéhyde et à élever la température; le mode opératoire suivant a été adopté (3): à un mélange de 10 g. de subérone (1 mol.) et de 30 g. de benzaldéhyde (3,2 mol.) on ajoute une solution de méthylate de sodium obtenue en dissolvant 5 g. de sodium dans 125 cm³ d'alcool; on chauffe à 60-65° pendant 30 minutes et abandonne pendant une nuit à la température ordinaire; on précipite par l'eau et essore; une seule purification dans l'alcool permet d'obtenir 20 g. de dibenzylidènesubérone pure (rendement 78 0/0) corps presque blanc. Les eaux-mères sont épuisées à l'éther; le liquide ainsi récupéré est additionné de 6 g. de benzaldéhyde; une seconde condensation au méthylate de sodium donne encore 3,6 g. de dibenzylidènesubérone; une troisième fournit enfin 0,6 g. du corps cherché, soit un rendement total de 94 0/0.

Hydrogénation de la dibenzylidènesubérone. — L'hydrogénation dans l'alcool à la température de 75° en présence d'un nickel formique a donné sans difficulté l' α,α' -dibenzylsubérone, liquide incolore assez visqueux bouillant à 248-249° sous 20 mm.

Analyse. — (C₂₂H₂₄O) : Tr. H 0/0, 8,3; C 0/0, 86,4. — Th. : H 0/0, 8,2; C 0/0, 86,3.

(4) BOUSSINGAULT, *Lieb. Ann.*, 1836, 19, 308. — MARKOWNIKOFF, *Ber.*, 1893, 26, 3089.

(5) WISLICENUS et MAYER, *Lieb. Ann.*, 1893, 275, 357. — GONCHOR, *C. R.*, 1920, 171, 1387.

(6) BAYER et C^o D. R. P. 256.622, *Frdl.*, 41, 48.

(7) VOGEL, *Chem. Soc.*, 1928, p. 2032.

(8) VORLÄNDER, *Ber.*, 1897, 30, 2263.

De ce liquide nous n'avons pu préparer ni semloarbazone ni combinaison tétrahydropyronique (9) (9). Par contre nous avons pu obtenir une oxime; en opérant en présence de soude nous avons isolé une oxime F. 113° avec un rendement d'environ 55 0/0 en utilisant le mode opératoire suivant : 1 g. (1 mol.) de cétone est dissous dans 15 cm³ d'alcool ordinaire; on ajoute 2,2 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 1,4 g. de soude (soit 10 mol. de chaque réactif) puis chauffe au reflux pendant 9 heures; on fait cristalliser dans l'alcool.

Analyse. — C₁₁H₁₈ON tr. : H 0/0, 8,4; C 0/0, 81,85. — Th. H 0/0 8,4; C 0/0, 82,1

Cette cétone ne réagit pas facilement. Si l'on remplace la soude par l'acétate de sodium ou le carbonate de calcium on obtient une oxime ayant l'aspect d'une résine que nous n'avons pas pu purifier.

Distillation de la dibenzylidènesubérone F. 108°; obtention d'une nouvelle dibenzylidènesubérone F. 107°. — En chauffant la dibenzylidènesubérone F. 108° (7 g.) à l'ébullition naissante sous une pression de 18 mm. pendant une heure puis en distillant, on trouve, à côté de matière première inaltérée (14 0/0), des cristaux fondant à 87° (53 0/0) et des résines non distillables. Un chauffage moins prolongé diminue le rendement en les cristaux F. 87° (40 0/0 après une demi-heure de chauffage), un chauffage plus prolongé augmente la résinification.

Les cristaux fondant à 87° représentent un mélange de dibenzylidènesubérone F. 108° et d'un isomère F. 107° qu'on sépare à l'alcool, séparation d'ailleurs pénible. La méthode suivante nous a permis de la réaliser. On dissout 5 g. de cette matière F. 87° dans 235 cm³ d'alcool ordinaire; on chauffe au voisinage de l'ébullition à dissolution totale puis abandonne à un refroidissement lent. Le premier dépôt est un produit enrichi en l'isomère F. 108°, les suivants fondent encore à 85-91°. On les traite de la même manière à l'alcool et le dépôt qui apparaît le premier est alors riche en l'isomère F. 107° : les suivants fondent encore à 85-91°. Ceux-ci sont de nouveau traités à l'alcool; un premier dépôt est formé de cristaux de l'isomère F. 108°, il est suivi de dépôts F. 85-91°. Ces derniers, soumis au même traitement, donnent d'abord des cristaux F. 107°, etc. Si les premiers dépôts de chaque reprise à l'alcool sont séparés au moment voulu, on a de suite les isomères F. 108° et F. 107° presque purs. Les différents dépôts du nouveau corps ont été enfin repris à l'alcool; le point de fusion s'est fixé à 107°. L'analyse montre qu'il s'agit d'une dibenzylidénecycloheptanone.

Analyse. — (C₁₁H₁₆O). Trouvé : H 0/0, 7,2; C 0/0, 87,4. — Th. : H 0/0 6,9; C 0/0 87,5.

(9) La diminution de l'activité cétonique qu'on observe en montant dans la série des cyclanones découle encore de la comparaison des faits suivants : l' α,α' -dibenzylcyclopentanone se condense avec l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique avec un excellent rendement; avec l' α,α' -dibenzylcyclohexanone il faut employer un excès de benzaldéhyde (voir les mémoires suivants); avec l' α,α' -dibenzylcycloheptanone la réaction ne réussit plus.

Ce corps très légèrement jaunâtre P. 107° diffère de la matière première F. 108° car leur mélange fond à 87°. De plus l'hydrogénation au nickel permet de fixer la quantité d'hydrogène correspondant à deux liaisons doubles et l'on obtient un liquide fournissant la précédente oxime F. 112°, donc l' α,α' -dibenzylcycloheptanone. Il s'agit par suite bien d'une nouvelle dibenzylidèncycloheptanone.

*Action d'un rayonnement ultraviolet sur les
diarylidèncyclanones (MM. Joly et Strébel).*

Des essais séparés nous ayant montré que l'isomère F. 108° reste inaltéré tandis que l'isomère F. 107° change de point de fusion, nous avons soumis ces deux corps côte à côte au même rayonnement pendant le même temps en examinant simultanément les dibenzylidèncyclopentanones F. 129 et 190° ainsi que la dibenzylidèncyclohexanone F. 118°. Chaque corps a été tamisé et étalé en couche mince sur un verre de montre. Les verres de montre ont été disposés symétriquement par rapport à la lampe Ultrazol Philips. L'action a été poursuivie sur l'ensemble jusqu'à stabilisation de tous les points de fusion; l'irradiation a duré 520 heures; les principales étapes de l'évolution ont été les suivantes (la lampe était neuve) :

Durée (en h.)	Dibenzylidèncyclo-				
	pentanones		hexanone	heptanones	
	F : 190	F : 129	F : 118	F : 107	F : 108
200	176	128	118	96	108
325	170	127-128	118	88-89	108
390	169	127-128	118	86	108
455	169	127	118	84-86	108
520	169	127	118	84-86	108

L'analyse du produit d'évolution de la dibenzylidèncycloheptanone F. 107° a montré que ce produit n'avait pas changé de composition centésimale.

Analyse. — $C_{21}H_{28}O$. Trouvé, H 0/0, 6,9; C 0/0, 87,2. — Th.: H 0/0 6,9; C 0/0, 87,5.

Il n'y a pas eu fixation d'oxygène et l'on ne pouvait concevoir qu'une isomérisation en la dibenzylidèncycloheptanone F. 108°. Effectivement le mélange de cette matière irradiée F. 84-86° avec le mélange de point de fusion minimum 83° (isomère F. 107°, 53 0/0 et isomère F. 108°, 47 0/0) a fondu à 83-81°. Par contre le corps F. 108° est resté pratiquement inaltéré comme nous l'avons constaté par épreuve de mélange et par analyse.

Analyse. — Trouvé : H 0/0, 7,0; C 0/0, 86,9.

Il n'a été noté dans cette expérience qu'une très faible tendance à la fixation d'oxygène.

Par contre la dibenzylidèncyclohexanone F. 118° n'a pas subi la moindre modification.

Analyse. — $C_{20}H_{16}O$. Trouvé : H 0/0, 0,6; C 0/0, 87,45. — Th. : H 0/0, 6,6; C 0/0, 87,6.

La dibenzylidèncyclopentanone F. 129° s'est comportée de la même manière.

Analyse. — $C_{18}H_{14}O$. Trouvé : H 0/0, 6,2; C 0/0, 87,3. — Th. : H 0/0, 6,15 C 0/0, 87,7.

tandis que l'isomère F. 190° a fixé une petite quantité d'oxygène.

Analyse. — Trouvé : H 0/0, 6,1-6,2; C 0/0, 86,6-86,9.

Dans une expérience isolée, en utilisant une autre lampe Philips de même nature, le point de fusion du corps F. 190° a pu être abaissé davantage; en 250 heures le produit a fondu vers 165° et en 350 heures vers 150°, la chute du point de fusion devenant alors extraordinairement lente. De cette matière fondant vers 150° nous avons extrait à l'alcool, par ordre de solubilité décroissante, un corps très peu soluble fondant à 240-245° en se décomposant, une certaine quantité de dibenzylidèncyclopentanone inaltérée, une substance jaune fondant entre 135 et 140°, des résines solides et pulvérisables se ramollissant entre 90 et 100°. Nous n'avons pas encore examiné ces produits, leur degré de pureté n'étant pas suffisant.

Ainsi les résultats ne sont pas constants d'une expérience à l'autre pour un corps donné en échantillons différents; cela peut tenir à un rayonnement variable des diverses lampes ou à des traces d'impuretés pouvant exister dans un échantillon et fonctionnant catalytiquement soit d'une façon positive soit d'une façon négative.

Le même phénomène a été noté à propos de la dibenzylidèncyclohexanone; dans une autre expérience, en utilisant une autre lampe, une fixation d'oxygène a été observée.

Analyse. — $C_{20}H_{16}O$. Trouvé : H 0/0, 6,8; C 0/0, 84,6. — Th.: H 0/0, 6,6; C 0/0, 87,6.

L'intensité de la couleur a augmenté et le point de fusion a diminué; après 250 heures d'irradiation il était de 100-105, après 500 heures il était remonté à 110°.

De la même manière nous avons étudié l'influence du rayonnement ultraviolet sur la di-*p*-tolylidèncyclopentanone F. 235-236°; après 300 heures d'irradiation la teinte a passé du jaune citron à l'ocre, le point de fusion s'étant abaissé de 8-10°; au bout de 900 heures le point de fusion étant descendu à 200°; nous avons fait une analyse qui a révélé une fixation d'oxygène.

Analyse. — Trouvé : H 0/0, 6,4; C 0/0, 81,5. — Th. pour $C_{21}H_{20}O$: H 0/0, 6,95; C 0/0, 87,5. $C_{21}H_{20}O_2$; H 0/0, 6,25; C 0/0, 78,75.

(Faculté des Sciences de Nancy,
Laboratoire de Chimie organique.)

N° 171. — Identification et dosage des substances à fonction carbonyle à l'aide de l'acide *p*-hydrazinobenzoïque (*p*-carboxyphénylhydrazine ; par Stig VEIBEL et Niela HAUGE.

(7.7.1938.)

L'application des *p*-carboxyphénylhydrazones pour l'identification et le dosage des substances à fonction carbonyle est décrite.

Une modification de la préparation de l'acide *p*-hydrazinobenzoïque est donnée.

L'un de nous, il y a quelques années (1), a indiqué une méthode pour le dosage des aldéhydes et des cétones, d'après laquelle on se sert des semicarbasones, formées par condensation des composés à fonction carbonyle avec de la semicarbazide.

L'application de cette méthode, étant en principe assez simple, exige néanmoins au moins 1 h. 1/2 pour une détermination du poids moléculaire du composé carbonyle, étant donné qu'elle demande: 1° l'hydrolyse de la semicarbazone; 2° l'oxydation de l'hydrazine formée pendant l'hydrolyse et 3° le dosage de l'ammoniac formé par l'hydrolyse en même temps que l'hydrazine.

C'est pourquoi nous avons essayé de trouver d'autres dérivés des composés carbonyliques, permettant d'effectuer le dosage avec une plus grande facilité et avec une plus courte dépense de temps que d'après la méthode appliquée jusqu'à présent. Nous pensons avoir trouvé de tels dérivés dans les *p*-carboxyphénylhydrazones des aldéhydes ou des cétones.

Les *p*-carboxyphénylhydrazones se forment par réaction entre les composés carbonyliques et l'acide *p*-hydrazinobenzoïque. Cet acide a été appliqué assez souvent pour isoler d'un mélange les composés possédant une fonction carbonyle (2). Les *p*-carboxyphénylhydrazones se forment généralement aussi facilement que par exemple les 2.4-dinitrophénylhydrazones, c'est-à-dire qu'on ne trouve dans leur préparation aucune opposition à leur application pour l'identification et le dosage des aldéhydes et des cétones.

L'acide hydrazinobenzoïque est une substance de caractère amphotère, mais par condensation avec des composés à fonction carbonyle le caractère amphotère disparaît, de sorte que les carboxyphénylhydrazones peuvent être titrées comme des acides organiques ordinaires.

Seulement, comme l'acide carbonique ne peut pas être éliminé par ébullition (les carboxyphénylhydrazones sont hydrolysées par l'acide chaud), il faut se servir de la baryte pour le titrage.

Pour le dosage il suffit donc de dissoudre une quantité pesée de la *p*-carboxyphénylhydrazone dans de l'alcool éthylique et de titrer cette solution avec de la baryte (indicateur ; phénolphtaléine) 1 mol. de *p*-carboxyphénylhydrazone exige 1 équivalent de $(\text{HO})_2\text{Ba}$.

L'exactitude de la détermination est 1/2-1 0/0, c'est-à-dire la même qu'on peut obtenir en se servant des semicarbazones, et le dosage est fait en quelques minutes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Préparation du chlorhydrate de p-carboxyphénylhydrazine.

Cette substance a été préparée pour la première fois par E. Fischer (3), et nous n'avons trouvé indiquée aucune modification de la méthode originale. D'après le procédé indiqué par Fischer, il se forme un mélange du chlorhydrate cherché et de ClNa , et la séparation des deux substances n'est effectuée qu'avec des pertes assez graves du chlorhydrate de p-carboxyphénylhydrazine.

Par le procédé indiqué ci-dessous on évite la précipitation de ClNa , et l'on obtient, après une seule recristallisation, le chlorhydrate cherché à l'état de pureté.

27,4 g. d'acide p-aminobenzoïque (1 mol.) sont dissous dans 500 cm^3 d'eau et 40 cm^3 ClH , $D=1,19$ (2 1/2 mol.). La solution est refroidie dans de l'eau glacée et, sous agitation mécanique, on ajoute une solution de 15 g. NO_2Na (1 mol.) dans 50 cm^3 de l'eau.

L'addition terminée, on laisse la solution diazotée couler dans une solution de 126 g. $\text{SO}_3\text{Na}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2 mol. 1/2) dans 400 cm^3 H_2O .

Le mélange a une couleur rouge orange, qui après quelque temps (1 heure au moins) devient plus jaunâtre. On ajoute alors de l'acide acétique glacial (10-20 cm^3) et un peu de poudre de zinc, et la solution est chauffée au bain-marie pendant 3/4-1 heure. La couleur est maintenant jaune pâle. On ajoute 750 cm^3 de ClH concentré ($D=1,19$), et la solution est refroidie dans de l'eau glacée. Il se dépose des cristaux jaunâtres, qui sont filtrés à la trompe et lavés avec de l'acide chlorhydrique dilué. Rendement 32 g. = 85 0/0.

Pour le purifier, le chlorhydrate est dissous dans 15 parties d'eau (500 cm^3), filtré et précipité par addition de 5 parties de ClH concentré (150 cm^3). Le mélange est refroidi dans de l'eau glacée. Rendement 29 g. = 76 0/0.

Chauffé lentement le chlorhydrate se décompose vers 240-250°.

Nous avons déterminé le point de fusion instantané sur bloc Maquenne, et nous avons trouvé F. 252-253° (d).

Analyse. — $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$, M calc. 188,6; trouvé : 188,6.

Préparation des p-carboxyphénylhydrazones.

Les p-carboxyphénylhydrazones sont formées si aisément, et ils sont si peu solubles, qu'il suffit, pour les préparer, d'ajouter quelques gouttes (ou quelques cristaux, dissous dans un peu d'alcool) du composé carbonyle à une solution aqueuse du chlorhydrate de p-carboxyphénylhydrazine. On n'a pas besoin d'ajouter une solution tampon comme il faut le faire en préparant les semicarbazones. Le chlorhydrate est assez faiblement soluble dans l'eau froide, mais plus abondamment dans l'eau chaude, et d'une solution chaude du chlorhydrate celui-ci ne se dépose que très lentement, si l'on n'ajoute pas de l'acide chlorhydrique.

C'est pourquoi nous pouvons recommander le procédé suivant pour la préparation des p-carboxyphénylhydrazones.

On prépare une solution à 1 0/0 du chlorhydrate de *p*-carboxyphénylhydrazine dans de l'eau. A 100 cm³ de cette solution (à peu près 0,005 mol.) on ajoute quelques gouttes ou quelques cristaux de l'aldéhyde ou de la cétone, éventuellement dissous dans de l'alcool éthylique. Généralement, les *p*-carboxyphénylhydrazones se sont déposées au bout de quelques minutes. On filtre à la trompe, et on les recristallise dans de l'alcool éthylique plus ou moins dilué. Une seule recristallisation suffit généralement pour obtenir les substances à l'état de pureté. Voici quelques exemples.

TABLEAU I.

<i>p</i> -Carboxyphényl- hydrazone de	Recristallisée dans parties d'alcool	g 0/0	F
Acétaldéhyde.....	80	25	210 — 11° d
Acétone.....	50	33	230 — 31° d
Méthyléthylcétone.....	25	40	173 — 74° d
Aldéhyde benzoïque.....	40	75	234 — 35° d
Acétophénone.....	60	75	250 — 51° d
Benzophénone.....	80	66	248 — 49° d
Acide pyruvique.....	70	40	265 — 66° d (*)

(*) Scaönnal et Eck, (*loc. cit.*), indiquent : point de destruction 236°.

Les points de fusion sont déterminés sur bloc Maquenne. Chauffées lentement les *p*-carboxyphénylhydrazones sont décomposées à des températures bien inférieures aux points de fusion, et même sur bloc Maquenne ce ne sont pas de véritables points de fusion, qu'on détermine, mais des points de destruction, et comme toujours où la substance se décompose, la détermination exacte du point de destruction est très difficile, et en tous cas il faut indiquer exactement les circonstances sous lesquelles les points de destruction sont déterminés. Ici il s'agit de points de fusion instantanés, c'est-à-dire de la température à laquelle la substance est décomposée au cours de quelques secondes (3-7) après être placée sur le bloc.

Pour le dosage on pèse une quantité de la *p*-carboxyphénylhydrazone correspondant à environ 10 cm³ de (HO)₂Ba 0.1 n. La substance est dissoute dans 50 cm³ d'alcool éthylique, quelques gouttes d'une solution de phénolphtaleine sont ajoutées, et l'on fait le titrage comme d'ordinaire. Les solutions alcooliques des *p*-carboxyphénylhydrazones sont généralement d'une couleur jaune plus ou moins foncée, mais même si la solution est d'une couleur jaune foncé, le virage se présente nettement. Le tableau II donne quelques exemples de l'exactitude du dosage. On verra sur ce tableau que l'erreur est inférieure à 1 0/0.

TABLEAU II.

<i>p</i> -Carboxyphényl- hydrazone de	Substance g.	cm ³ (HO) ₂ Ba 0,0986 n	Poids moléculaire	
			trouvé	calculé
Acétaldéhyde.....	0,2024	11,45	179,2	178,1
Acétone.....	0,2019	10,73	190,8	192,2
Méthyléthylcétone.....	0,2263	11,10	206,8	206,2
Aldéhyde benzoïque.....	0,2015	8,55	230,0	240,2
Acétophénone.....	0,1978	7,91	253,5	254,2
Benzophénone.....	0,2019	6,44	317,9	316,3
Acide pyruvique.....	0,1167	10,60	223,4	222,2

Il va de soi que les *p*-carboxyphénylhydrazones des acides cétoniques demandent 2 équivalents de baryte pour être neutralisées.

Le seul inconvénient lié à l'application des *p*-carboxyphénylhydrazones à l'identification des substances à fonction carbonyle nous semble être qu'elles ont des points de destruction au lieu de points de fusion, et que ces points de destruction sont si élevés, que leur détermination exacte est rendue assez difficile.

Nous nous proposons de continuer le travail en examinant les *o*-carboxyphénylhydrazones pour voir si ces composés présentent des avantages vis-à-vis des isomères *p*-, entre autres choses en ce qui concerne les points de fusion.

BIBLIOGRAPHIE

(1) S. VEIBEL, *Bull. Soc., Chim.* (4), 1927, 41, 1410; *J. Pharm. Chim.*, (8), 1936, 24, 490.

(2) W. M. COLLAR et S. G. P. PLANT, *J. Chem. Soc. London*, 1926, p. 808. — H. T. CLARKE et J. M. INOUE, *J. biol. Chem.*, 1930, 89, 399. — A. GIACALONE, *Gazz. Chim. Italiana*, 1933, 63, 764 et surtout A. SCHÖBERL et H. ECK, *Lieb. Ann. Chem.*, 1936, 522, 97.

(3) E. FISCHER, *Lieb. Ann. Chem.*, 1882, 212, 337.

(Laboratoire de Chimie de l'Université de Copenhague.)

N° 172. — Études sur les charbons actifs industriels. — Influence de l'humidité sur la vitesse d'absorption de la chloropicrine; par R. LOISY.

(8.7.1938.)

Les mesures de vitesses d'absorption ont été effectuées, en présence et en l'absence d'humidité, dans les conditions de concentration et de température qui sont utilisées dans les essais d'estimation des charbons actifs.

On a opéré sur plusieurs charbons différant par leur degré d'activation sur la vapeur. La présence de l'humidité diminue les vitesses d'absorption ainsi que la quantité de chloropicrine fixée à l'équilibre.

La chloropicrine déplace, à tout instant de l'absorption, une quantité d'eau égale à 90 0/0 de son propre volume. A l'équilibre il reste toujours dans le charbon une quantité d'eau importante.

Les propriétés absorbantes des charbons actifs sont parfois estimées, dans la pratique industrielle, par des essais d'absorption de chloropicrine qui peuvent être effectués, suivant les cas, en présence ou en l'absence d'humidité.

On a donc été amené à effectuer quelques mesures en vue de se rendre compte de l'influence de l'humidité sur la vitesse d'absorption de la chloropicrine par les charbons actifs. On a examiné, en même temps, l'influence de l'humidité sur la capacité d'absorption maximum qui est le degré de saturation pour lequel la vitesse d'absorption est nulle.

*Principe de la méthode utilisée pour la mesure
des vitesses d'absorption.*

On place le charbon dans un courant gazeux de température déterminée contenant de la chloropicrine à une concentration fixée.

On imprime au courant gazeux une vitesse suffisante pour que la concentration de la chloropicrine, de part et d'autre de la couche de charbon, soit sensiblement la même.

Puis on détermine comment varie, en fonction du temps t , la quantité S de chloropicrine retenue par le charbon et on prend, pour la vitesse d'absorption, les valeurs de la dérivée $\frac{ds}{dt}$ de la fonction $s = f(t)$.

La valeur S_m de S pour laquelle $\frac{ds}{dt} = 0$ est la capacité d'absorption maximum.

En opérant dans les conditions ci-dessus indiquées, chaque grain de charbon se trouve, à tout instant, plongé dans une atmosphère de concentration en chloropicrine très voisine de la valeur initiale. Les chiffres obtenus pour la vitesse d'absorption sont sensiblement indépendants du débit du courant gazeux qui traverse le charbon, c'est-à-dire indépendants des conditions de contact entre le solide et la phase gazeuse.

Appareillage. — L'appareil est figuré sur le schéma ci-après (fig. 1).

Il comprend deux parties :

A. Un dispositif contenant le charbon à étudier.

B. Un appareillage permettant d'envoyer à travers le charbon le courant d'air répondant aux conditions exigées en ce qui concerne le débit, le degré hygrométrique, la température, la concentration en chloropicrine.

A. Dispositif contenant le charbon.

Il est constitué par un manchon de verre dans lequel on peut introduire une nacelle qui reçoit le charbon à étudier. Cette nacelle est formée par un anneau de 75 mm, de diamètre intérieur sur lequel est soudée une toile métallique.

B. Appareillage réalisant le courant gazeux.

Il comporte les éléments suivants, successivement traversés par le courant d'air :

a) Un ventilateur à cage étanche V qui refoule le gaz dans le circuit ;

b) Un débitomètre D ;

c) Un serpentin S_1 et un flacon A plongeant dans un thermostat T . Le flacon A contient le mélange convenable d'eau et d'acide sulfurique donnant au courant d'air qui le traverse le degré d'humidité voulu ;

- d) Un flacon B renfermant des anneaux de Rasebig pour retenir les vésicules liquides susceptibles d'être entraînées hors du flacon A ;
 e) Un ballon E plonge dans un bain-marie à 80°. Une burette permet d'introduire dans le ballon les quantités de chloropicrine nécessaires pour porter le courant gazeux à la concentration convenable ;

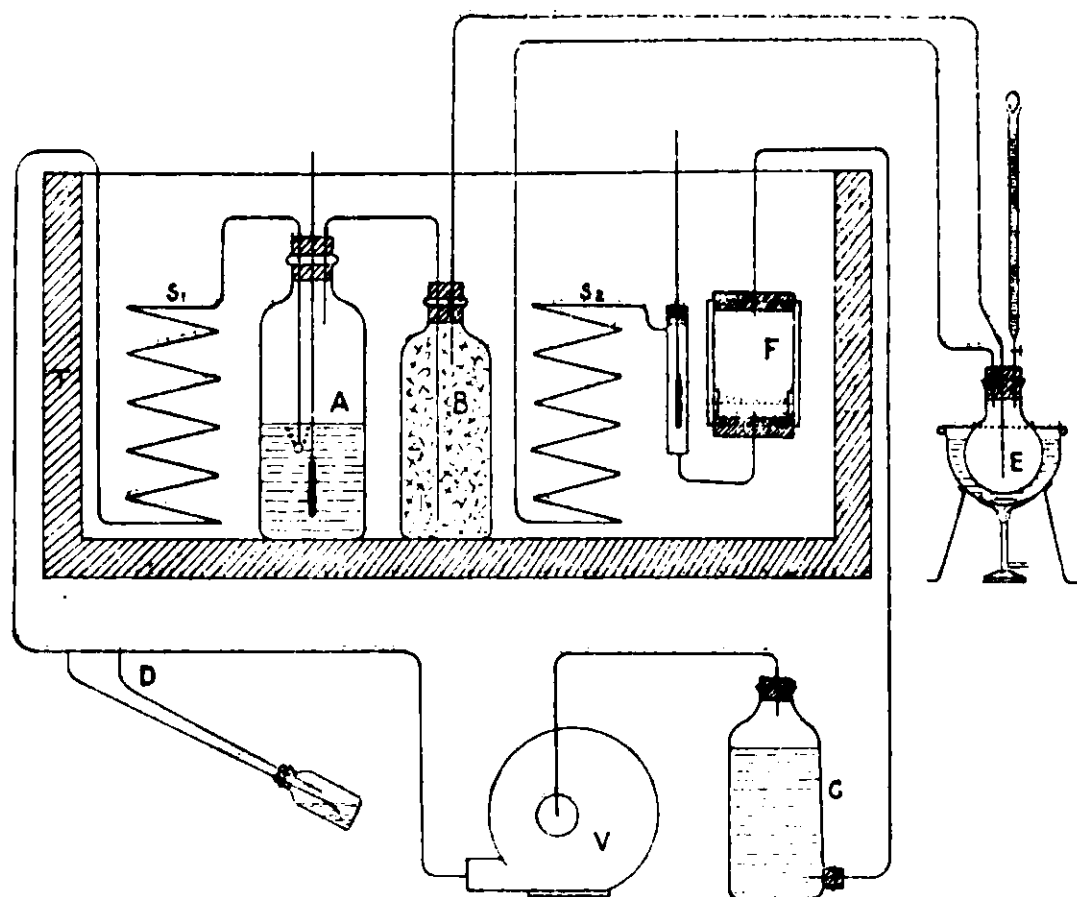


Fig. 1.

- f) Un serpentin S_2 plongeant dans le thermostat T qui amène le courant gazeux à la température voulue.

An sortir du serpentin S_2 le courant gazeux satisfait aux conditions exigées pour le degré hygrométrique, la concentration en chloropicrine, le débit et la température. Il pénètre alors dans le dispositif F contenant le charbon à étudier qui est plongé également dans le thermostat T.

- g) Un flacon C rempli de charbon actif à son humidité d'équilibre sous le degré hygrométrique imposé au courant gazeux. L'air s'y débarrasse de la chloropicrine, puis va au ventilateur V et rentre à nouveau dans le circuit.

Conditions opératoires.

Toutes les mesures de vitesse d'absorption ont été faites dans les conditions suivantes :

- 1° On a opéré sur des prises d'essai d'environ 2 g. de charbon

provenant d'échantillons très soigneusement homogénéisés. Les prises d'essai étaient réparties sur la toile métallique de la nacelle de manière que les grains soient isolés les uns des autres et ne se recouvrent pas mutuellement.

2° Le débit a été de 1800 litres à l'heure. On a constaté en effet qu'une augmentation de 30 0/0 de la valeur de ce débit n'entraînait pas de variations appréciables dans les résultats.

3° La température était de 18° et la concentration en chloropicrine de 5 mg. par litre, conditions qui sont de l'ordre de celles dans lesquelles on effectue les essais d'estimation des charbons actifs.

Pour se rendre compte de l'influence de l'humidité sur la vitesse d'absorption, on a effectué sur chacun des charbons étudiés, deux séries de mesure :

1° En utilisant un courant d'air sec et du charbon sec.

2° En employant un courant d'air de degré hygrométrique 90 et des charbons à leur humidité d'équilibre dans une atmosphère de même degré hygrométrique.

Mesure des quantités de chloropicrine fixées sur les charbons.

Dans le cas des charbons secs, les quantités de chloropicrine fixées ont été déterminées par pesée.

Pour les charbons humides, on transformait la chloropicrine en chlorure par ébullition avec une solution concentrée de sulfite de soude.

Les chlorures étaient ensuite dosés par la méthode de Charpentier-Vohlard. L'eau restant sur les charbons était déterminée par différence.

Nature des charbons examinés.

On a étudié 3 charbons industriels A, B, C, préparés par activation à la vapeur d'eau.

Les charbons A et C correspondent aux limites inférieure et supérieure des activations généralement réalisées dans la pratique industrielle.

Le charbon B était un produit d'activation moyenne.

L'examen de ces 3 produits a donc constitué une exploration rapide de la gamme des activations actuellement fournie par les procédés à la vapeur.

Résultats obtenus.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux I et II figurés ci-après.

Le tableau I donne en fonction du temps les degrés de saturation S du charbon en chloropicrine et les vitesses d'absorption.

Le tableau II indique les quantités d'eau restant dans les charbons à l'équilibre et les capacités d'absorption maximum S_m pour la chloropicrine.

TABLEAU I.

Vitesses d'absorption de la chloropicrine.

Charbon A					
Temps en minutes	Degré de saturation en chloropicrine		Vitesse d'absorption		Rapport $\frac{V_s - V_h}{V_s}$
	En présence d'humidité	En l'absence d'humidité	En présence d'humidité V_h	En l'absence d'humidité V_s	
Mesurée en g. par litre de charbon sec		Mesurée en g. par minute et par litre de charbon sec			
5	10,9	20	1,85	3,80	0,51
8	15,9		1,50		
10	18,6	37,4	1,25	3,1	0,60
15	23,9	51	0,97	2,3	0,58
20	28,7	60,6	0,83	1,6	0,48
25	32,3	67,6	0,68	1,2	0,43
30	34,8	72,6	0,54	0,9	0,40
35	37,6	76,5	0,48	0,85	0,35
40		79,0		0,58	
45	42,1		0,40		
50					
55	45,9		0,36		
65					
70					
75	53,1		0,27		
100					
105	58,9		0,12		
120					
150					
180					

TABLEAU I bis.

Vitesses d'absorption de la chloropicrine.

Charbon B					
Temps en minutes	Degré de saturation en chloropicrine		Vitesse d'absorption		Rapport $\frac{V_s - V_h}{V_s}$
	En présence d'humidité	En l'absence d'humidité	En présence d'humidité V_h	En l'absence d'humidité V_s	
	Mesurée en g. par litre de charbon sec		Mesurée en g. par minute et par litre de charbon sec		
5	36,8	52,8	5,9	10	0,41
8	52	76,4	4,65	8,9	0,47
10	61	97	4	7,8	0,48
15	77	133	2,9	6,6	0,56
20	90	164	2,15	5,65	0,62
25	100		1,9		
30		214		4,4	
35		236		3,8	
40					
45		268		2,75	
50	124		1,4		
55		291		2,2	
65		308		0,81	
70	145		0,79		
75	149		0,75		
100					
105	170		0,67		
120	180		0,63		
150	196		0,33		
180	211		0,41		

Les charbons A, B, C y sont classés par ordre d'activation croissante. Leur humidité d'équilibre dans une atmosphère de degré hygrométrique 90 ainsi que la densité apparente du charbon sec, montrent leur degré d'activation.

Les taux de saturation en eau et chloropicrine et les vitesses d'absorption sont évalués par rapport au litre de charbon sec.

TABLEAU I *ter*.

Vitesses d'absorption de la chloropicrine.

Temps en minutes	Charbon C				Rapport $\frac{V_A - V_s}{V_s}$
	Degré de saturation en chloropicrine		Vitesse d'absorption		
	En présence d'humidité	En l'absence d'humidité	En présence d'humidité V_A	En l'absence d'humidité V_s	
Mesurée en g. par litre de charbon sec		Mesurée en g. par minute et par litre de charbon sec			
5	38,2	68	5,4	12,5	0,37
8					
10	61	125	3,9	10,1	0,61
15	78,4	172	2,1	8,6	0,64
20		212		7,2	
25	105	246	2,3	6,1	0,62
30		274		5,25	
35	125	299	1,75	4,55	0,60
40		320		3,35	
45		333		2,15	
50	150		1,55		
55		332		?	
65					
70	176		1,1		
75					
100	201		0,35		
105					
120					
150					
180					

Remarque. — Pour les trois charbons A, B et C, on constate le fait suivant :

Dans les essais effectués en présence d'humidité, l'absorption de chloropicrine s'accompagne d'une désorption d'eau.

Le volume d'eau désorbé est toujours d'environ 90 0/0 du volume de chloropicrine absorbé (la chloropicrine étant considérée à l'état liquide).

Examen des résultats.

L'examen des résultats de ces mesures permet d'arriver à des conclusions valables à la fois pour les 3 charbons.

Il est donc possible, étant donné la façon dont ceux-ci ont été choisis, que ces conclusions puissent s'appliquer à n'importe quel charbon préparé par activation à la vapeur, procédé actuellement généralisé dans l'industrie.

1° La présence de l'humidité réduit d'environ 35 0/0 la capacité

maximum d'absorption et d'environ 50 0/0 la vitesse d'absorption initiale.

2° Sauf au voisinage de la saturation maximum, où les vitesses d'absorption tombent en général brusquement (et où d'ailleurs les mesures manquent de précision), les vitesses d'absorption varient comme suit en fonction du degré de saturation.

a) En l'absence d'humidité, elles diminuent d'une façon linéaire. A degré de saturation égal, les vitesses d'absorption sont d'autant plus grandes que l'activation est plus poussée. De même, la capacité maximum d'absorption croît avec l'activation.

b) En présence d'humidité, les vitesses d'absorption décroissent de plus en plus lentement quand le degré de saturation croît. Cette particularité tient sans doute à la désorption d'eau qui accompagne l'absorption de la chloropictine et qui a pour effet de sécher peu à peu le charbon.

Les charbons B et C ont des courbes presque identiques bien que leurs degrés d'activation soient très différents. Par contre, le charbon A, très peu activé, présente de petites vitesses d'absorption et une faible capacité d'absorption maximum.

3° Dans les essais effectués en présence d'humidité, l'absorption de chloropictine s'accompagne d'une désorption d'eau égale à 90 0/0 environ du volume de chloropictine absorbé (la chloropictine étant considérée à l'état liquide). A l'équilibre, le volume de chloropi-

TABLEAU II.

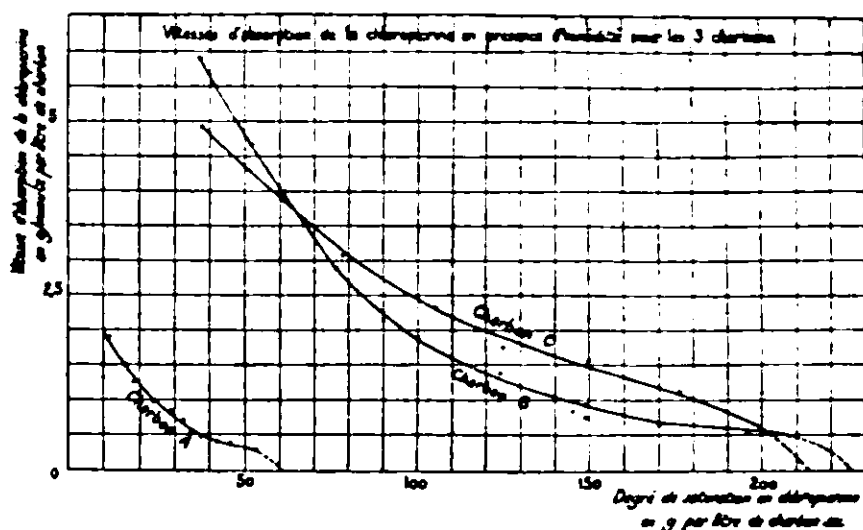
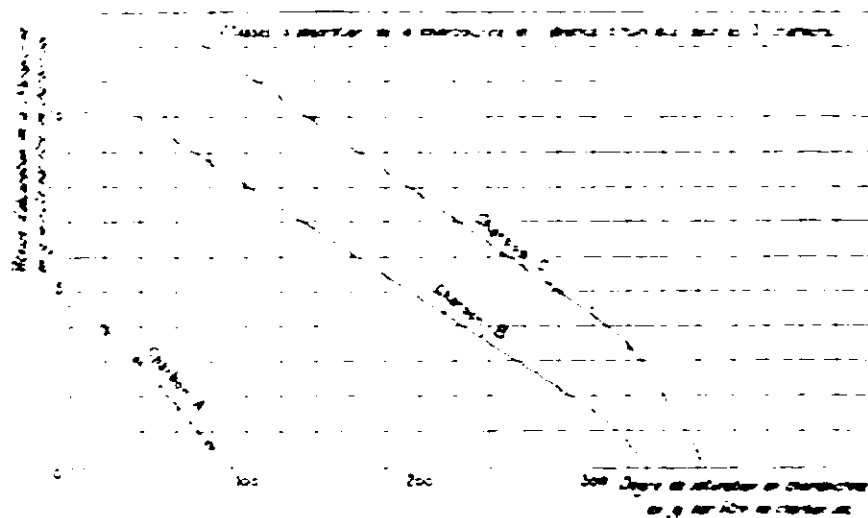
Capacités d'absorption maximum.

Nature du charbon	Densité apparente du charbon	Conditions expérimentales	Humidité initiale du charbon		Quantité d'eau restante et de chloropictine fixée à la saturation					
			en 0/0 du poids de charbon humide	en g. par litre de charbon sec	Quantité d'eau en g. par litre de charbon sec	Quantité de chloropictine		Volume total de liquide absorbé (eau + chloropictine)	Rapport Volume eau / Volume liquide total	Rapport Volume chloropictine / Volume liquide total
						en g. par litre de charbon sec	en cm ³ de liquide par litre de charbon sec			
Charbon A	0,62	En l'absence d'eau	0	0	0	32,6	33,7	33,7	0	1
		En présence d'eau	18,8	143,5	105,8	61	36,8	142,6	0,74	0,26
Charbon B	0,50	Sans eau	0	0	0	329,5	198,5	108,5	0	1
		Avec eau	30,2	217	95	225,5	135,5	230,5	0,42	0,58
Charbon C	0,37	Sans eau	0	0	0	304	210,5	219,5	0	1
		Avec eau	41,2	258,5	136	214	129	265	0,51	0,49

La présence de l'eau entraîne, pour la chloropictine, une diminution de la capacité d'absorption maximum qui a les valeurs suivantes (en 0/0 de la capacité d'absorption en l'absence d'eau). Pour le charbon A : 34 0/0, pour le charbon B : 32 0/0, pour le charbon C : 41 0/0.

crine liquide absorbé varie de 35 à 60 0 0 du volume liquide total (eau + chloropicrine) suivant la nature du charbon.

Je tiens à adresser à MM. Renaud et Thomas, ingénieurs E. P. C. I., mes remerciements les plus vifs pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail.



N° 173. — Cinétique de réactions en milieu hétérogène (dissolutions et autres). Application à l'élimination de l'urée par le rein; par J. et H. CLARENS.

(8.7.1938.)

Dans certaines réactions de dissolution ou de filtration, le débit (quantité de substance entraînée dans un temps donné) est une fonction du régime d'écoulement (temps nécessaire pour l'écoulement d'un même volume de liquide).

La courbe représentative du débit en fonction de la concentration présente une partie rectiligne dont les caractéristiques permettent

l'établissement d'une formule du débit en fonction du temps. Les coefficients en peuvent être facilement calculés.

Dans le cas de l'excrétion de l'urée par le rein la valeur de ces coefficients est évidemment en relation avec l'état des éléments fil-trants.

Les réactions indiquées dans le titre de cette note ont un caractère commun : si on exprime en fonction de la concentration la quantité de substance dissoute ou filtrée en un temps donné, la courbe obtenue présente une partie rectiligne sur une longueur plus ou moins grande. Nous avons été amenés par des circonstances particulières à prendre comme exemple l'excrétion de l'urée par le rein. Mais les considérations qui vont être développées sont générales et s'appliquent aux réactions de même genre dont une définition vient d'être donnée.

Sur un sujet qui d'ailleurs est loin d'être normal (il est nettement brightique et soumis depuis plusieurs jours à un régime hypoazoté très sévère) les urines sont en totalité recueillies toutes les demi-heures. En cours d'expérience il absorbe en deux fois 200 cm³ d'eau de façon à modifier le régime de diurèse.

Voici les résultats d'une série d'expériences. Le premier chiffre donne le numéro (n) de l'échantillon ; le second le volume de l'urine recueillie (exprimé en centimètres cubes) ; le troisième le temps nécessaire pour recueillir à ce régime 1 litre d'urine (t_n) exprimé en heures et fractions décimales d'heure ; le quatrième la quantité d'urée, en grammes, ramenée à 1 litre d'urine, c'est-à-dire la concentration au litre (C_n) ; le cinquième la quantité d'urée qui eût été émise à ce régime pendant un temps déterminé, T , ici 24 heures, ce que nous appellerons suivant l'usage le débit (D_n).

1 ; 13,0 ; 38,46 ; 6,82 ; 4,24. — 2 ; 9,7 ; 51,54 ; 6,93 ; 3,12. — 3 ; 12,7 ; 39,28 ; 6,53 ; 3,99. — 4 ; 93 ; 5,37 ; 2,04 ; 9,16. — 5 ; 43 ; 11,62 ; 2,91 ; 6,00. — 6 ; 19,7 ; 25,39 ; 5,1 ; 4,82.

A l'aide de ces résultats on construit le graphique de la figure ci-jointe en portant en abscisses les concentrations au litre et en ordonnées les débits correspondants.

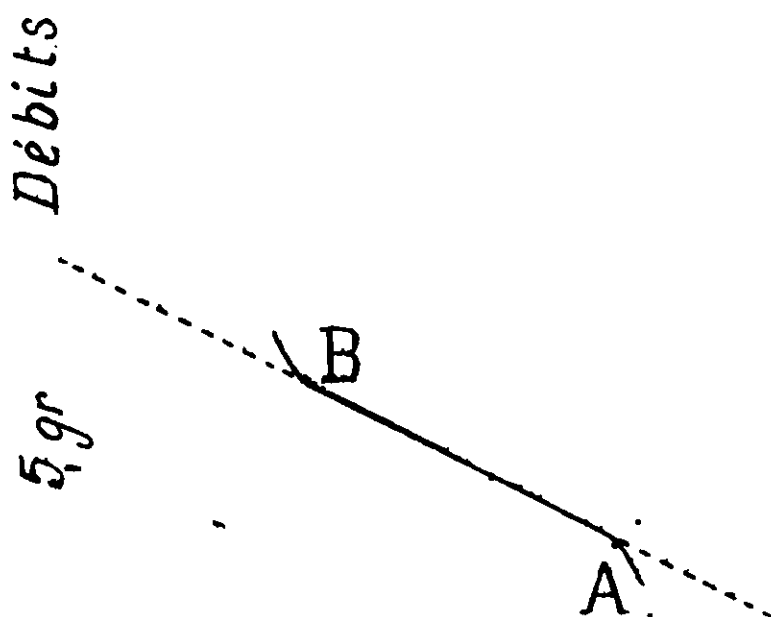
On voit que très nettement le graphique présente une portion rectiligne AB entre les points 3 d'abscisse 6,53 et 5 d'abscisse 2,91. Donc, dans ces limites, le débit est une fonction linéaire de la concentration et peut s'exprimer par une formule de la forme :

$$(I) \quad D_n = Q - mC_n$$

Il peut être considéré comme le résultat de deux courants, l'un d'élimination, de l'intérieur vers l'extérieur, indépendant de la concentration dans l'urine, l'autre de résorption, de l'extérieur vers l'intérieur et proportionnel à chaque instant à la concentration de l'urine en urée. Ce régime sera évidemment le même en tous les points du graphique, mais son expression en dehors de la partie rectiligne n'aura pas la même simplicité que dans cette partie.

Ces considérations vont nous permettre d'établir la formule du

débit applicable en tous les points du graphique, sans restriction. Pour notre raisonnement nous devons adopter une hypothèse sur la sécrétion de l'urine. Nous choisissons naturellement la plus



O

5 gr Concentrations

généralement adoptée, d'un filtrat glomérulaire se chargeant d'urée dans la traversée des tubes contournés. Imaginons un volume V d'urine que nous prendrons pour unité (ici 1 litre) mettant un certain temps t_n pour parcourir en couche excessivement mince la zone filtrante. V et t_n définissent le régime de la diurèse. Nous avons fait ici V égal à 1 litre pour la simple commodité des calculs, mais il n'y avait à cela aucune nécessité. A l'arrivée sur la surface filtrante la concentration est nulle. Elle est C_n après le passage sur la dite surface. La quantité d'urée éliminée pendant le temps t_n est donc C_n et le débit pendant le temps T défini plus haut :

$$(II) \quad D_n = C_n \frac{T}{t_n}$$

L'analyse détaillée du phénomène va nous donner une troisième expression du débit, générale elle aussi. La quantité d'urée dont s'enrichit définitivement le volume V pendant le temps dt est le résultat des deux courants inverses dont il a été parlé plus haut. Elle est :

$$q dt - k C dt.$$

q est un coefficient qui dépend de la nature et de l'état de la surface filtrante et aussi de la concentration U_r de l'urée de l'autre côté de cette paroi, c'est-à-dire dans le sang. La constance de q implique donc la constance de U_r pendant toute la durée de l'expérience. k est un autre coefficient indépendant de la concentration de l'urée dans l'urine, mais dépendant, comme q de la nature et de l'état de la surface filtrante. Remarquons d'ailleurs que le mot filtration n'implique pas pour nous l'idée d'un phénomène purement physique qui nous semble d'ailleurs peu probable.

Pendant le temps t_n , somme des dt , la quantité d'urée gagnée par le volume V sera :

$$qt_n - k \int_0^{t_n} C dt$$

et le débit correspondant à T sera :

$$qt_n \frac{T}{t_n} - k \frac{T}{t_n} \int_0^{t_n} C dt.$$

Pour simplifier posons :

$$qT = Q.$$

$$kT = K.$$

Nous avons pour le débit correspondant à la concentration C_n :

$$(III) \quad D_n = Q - \frac{K}{t_n} \int_0^{t_n} C dt.$$

C va de 0, au temps $t=0$, à C_n , au temps $t=t_n$. C'est une fonction continue du temps. Soit $F(t)$ une fonction dont C est la dérivée. On a :

$$D_n = Q - \frac{K}{t_n} F(t_n)$$

$F(0)$ étant évidemment nul. En comparant cette dernière formule à la formule I on a, mais seulement pour l'intervalle compris entre A et B puisque la formule I ne s'applique qu'à la partie rectiligne :

$$C_n = \frac{dF(t)}{dt} \text{ (pour } t = t_n) = \frac{K}{mt_n} F(t_n).$$

Une fonction satisfaisant à la dernière égalité est :

$$F(t_n) = e^{\frac{K}{m} \frac{1}{t_n}}.$$

Donc

$$C_n = \frac{K}{m} \frac{1}{t_n} e^{\frac{K}{m} \frac{1}{t_n}}.$$

En prenant les logarithmes :

$$L C_x = L \left(\frac{K}{m} \frac{1}{t_x} \right) + \frac{K}{m} L t_x$$

ou

$$\log C_x = \log K - \log m t_x + \frac{K}{m} \log t_x.$$

On pourra appliquer cette formule à deux points quelconques de la partie rectiligne. La précision des résultats sera d'autant plus grande que les points choisis seront plus éloignés l'un de l'autre. Pour le point A nous avons :

$$\log C_A = \log K - \log m t_A + \frac{K}{m} \log t_A.$$

Pour le point B :

$$\log C_B = \log K - \log m t_B + \frac{K}{m} \log t_B.$$

En retranchant membre à membre :

$$\log \frac{C_A}{C_B} = \log \frac{t_B}{t_A} + \frac{K}{m} \log \frac{t_A}{t_B}.$$

D'où

$$\begin{aligned} K &= m \frac{\log \frac{C_A}{C_B} + \log \frac{t_A}{t_B}}{\log \frac{t_A}{t_B}} \\ (IV) \quad &= m \left(\frac{\log \frac{C_A}{C_B}}{\log \frac{t_A}{t_B}} + 1 \right) \end{aligned}$$

De la même manière on arriverait à la même formule dans le cas des dissolutions à température constante bien entendu. L'expérience se réaliserait en faisant circuler le dissolvant avec des vitesses différentes à travers une colonne du corps à dissoudre réduit en poudre suffisamment fine pour que l'épaisseur du liquide dans les espaces lacunaires soit toujours très faible. C aurait la même signification, T aussi. $\frac{Q}{T}$ représenterait la vitesse de dissolution pour l'unité de temps choisie et dépendrait de la nature du dissolvant. $\frac{K}{T}$ serait le coefficient d'une vitesse de précipitation. Et la solubilité serait l'équivalent de la concentration maxima (C_m) dont il sera question plus loin.

Revenons à l'excrétion de l'urée et calculons les deux coefficients Q et K.

Q est donné directement par le graphique. C'est l'ordonnée de l'intersection avec l'axe des ordonnées de la partie rectiligne pro-

longée. Sa signification est évidente : $Q = 7,5$ est la quantité d'urée qui serait éliminée en 24 heures si la filtration de l'urine se faisait en sens unique.

Le calcul du coefficient K de contre-courant se fait en remplaçant dans la formule IV C_A , C_B , t_A , t_B , par les valeurs données plus haut pour les points A ($n=3$) et B ($n=5$). Sur le graphique on voit que m est égal à $\frac{7,5}{14,2} = 0,53$. On trouve $K = 0,88$.

Pour une diurèse suffisamment ralentie dont la limite serait l'anurie, un équilibre entre l'urine et le sang de part et d'autre de la membrane filtrante des tubes contournés s'établirait. L'urine ne s'enrichirait plus en urée. Pendant un temps dt il passerait autant d'urée dans un sens que dans l'autre. On aurait alors :

$$q dt - k C_m dt = 0,$$

C_m étant la concentration maxima. D'où :

$$C_m = \frac{q}{k} = \frac{Q}{K}, \text{ ici } \frac{7,5}{0,88} = 8,52.$$

On voit la signification de C_m : elle donne le rapport des deux coefficients qui conditionnent l'excrétion de l'urée. On voit qu'on n'en pourrait tirer aucune indication si une certaine altération de la membrane filtrante affectait également les deux coefficients.

On conçoit parfaitement que les ressources d'un laboratoire de Faculté des Sciences ne permettent pas de pénétrer plus avant dans l'étude de la physiologie normale ou pathologique des reins. Nous ne pouvons que signaler les lacunes forcées de cette étude, d'ailleurs faciles à combler par quiconque disposera de sujets convenables. D'abord établissement de la valeur moyenne de q et k chez des sujets normaux; recherche de la forme de la fonction $q = F(Ur)$; ensuite étude des modifications apportées aux coefficients q et k par les diverses affections rénales, les résultats obtenus pouvant être utilisés ultérieurement pour le diagnostic de ces affections.

Enfin, aux médecins qui jugeraient bien faibles les valeurs trouvées pour les divers coefficients nous rappelons que le sujet depuis plusieurs jours avait, autant que possible, éliminé de son alimentation tout élément azoté. Le taux de l'urée dans le sang était de 0,270 g.

N° 174. — Dépôt d'oxyde de chrome sur le magnésium :
par R. DELAVAUT.

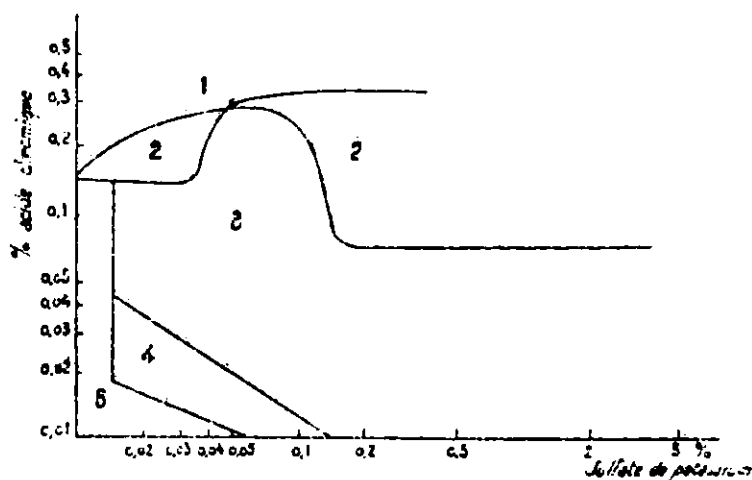
(8.7.1908.)

Le dépôt d'oxyde de chrome par action de bichromate sur le magnésium est une réaction électrochimique, catalysée par les sulfates et persulfates. Les forces électriques produisant la réduction tendent à l'empêcher par déplacement des ions réductibles : l'agitation est un facteur essentiel de la vitesse de dépôt.

On protège souvent le magnésium et ses alliages contre la corrosion atmosphérique, par immersion dans une solution plus ou moins complexe à base de bichromate alcalin. Il est recouvert d'une couche très sombre dont la composition est voisine de CrO_2 ; Sutton et Le Brocq (1) ont étudié l'effet de différents bains.

Une étude systématique, reproduisant à échelle réduite le traitement par immersion, ne convient pas à la recherche du mécanisme de la réaction : on superpose dans ce cas à l'activité propre de la solution, deux phénomènes d'importance au moins égale : le changement progressif dans la composition, et une agitation dont l'importance varie avec l'importance des courants de convection thermique et des dégagements gazeux.

L'action d'un jet de liquide chaud ou froid tombant sur une petite surface dépend seulement de l'activité et permet de la reporter sur le diagramme des compositions. Les courbes ci-jointes se rapportent à une solution M/5 de bichromate de potassium (60/0 en poids) et à la température de 70°.



Cette méthode a montré que les sulfates, parmi tous les ions usuels, étaient les catalyseurs de la réaction. Leur efficacité à très faible concentration, et leur présence dans les produits industriels, expliquent le fait qu'il n'est pas nécessaire d'en ajouter exprès.

Comme le courant liquide chasse les bulles avant qu'elles ne grossissent, il est très facile de suivre le dépôt au microscope (50 g.) sur une surface polie et attaquée. Habituellement l'attaque

creuse des cavités « anodiques » dans la partie intérieure des cristaux; autour d'elles une auréole sombre apparaît sur le métal, et les limites des cristaux « cathodiques » sont les dernières à rester brillantes.

Dans une solution chaude et très active, des électrodes de magnésium reliées aux bornes d'un accumulateur au plomb, ne sont pratiquement pas recouvertes. Si dans le vase d'électrolyse on envoie un courant du même liquide à la même température sur la cathode, elle est recouverte seulement au point où il la touche, comme s'il n'y avait pas de force électromotrice. Au contraire, l'anode est fortement attaquée mais un dépôt noir se forme aux limites des cristaux. Cette polarisation est due selon toute vraisemblance à une migration d'ions et le dépôt proviendrait de la réduction d'anions complexes, polychromiques ou chromosulfuriques.

La spécificité des sulfates dans une réaction d'anions conduisait à rechercher l'influence possible des persulfates; effectivement l'addition de 0,1 0/0 ou même moins de persulfate d'ammoniaque permet d'obtenir en quelques instants dans un bain (p. ex. 6 0/0 de bichromate alcalin, 2 0/0 de sulfate alcalin, 0,05 0/0 d'acide chromique), à la température ordinaire, le dépôt qui demanderait autrement plusieurs heures. Le bichromate peut même réagir en présence du persulfate seul.

On peut cependant expliquer ce résultat d'une autre façon, par l'agitation que cause l'oxygène dégagé au voisinage immédiat de la surface métallique. Et d'autre part : 1° la méthode du jet montre la bonne activité à froid de solutions que l'on doit activer au persulfate pour la méthode par immersion; 2° si l'on supprime le sulfate il doit être remplacé par une quantité égale de persulfate; 3° la sursaturation préalable d'un bain par l'acide carbonique sous pression donne les mêmes résultats à froid si le dégagement de bulles dure les quelques instants nécessaires. Le peu que nous connaissons sur les ions complexes dérivés de l'acide chromique ne nous permet pas de conclure à ce sujet. On peut toutefois ajouter que le dépôt ne contient que des traces de sulfates, probablement dues à des phénomènes d'adsorption. La nature électrochimique du processus montre pourquoi l'on a intérêt, ainsi que Cournot et Halm le proposent, à décaper un métal aussi attaquant que le magnésium par un acide assez concentré : on évite ainsi la disparition prématurée des portions les plus actives, qui jouent un rôle essentiel dans l'électroréduction.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) SUTTON et LE BROcq, *Journ. Inst. Metals*, 1935, 57, 199.
- (2) J. COURNOT et M^{lle} L. HALM, *C. R.*, 1937, 204, 1941.

(Sorbonne, Laboratoire de Chimie minérale.)

N° 175. — Evaluation de la partie utile de la matière organique des sols et classement en éléments d'oxydabilité différente; par M^{lle} M. CABANAC.

(8.7.1938.)

On peut classer la matière organique des sols en éléments d'oxydabilité différente et d'utilisation plus ou moins rapide par les plantes, par l'action sur des échantillons d'un sol, de quantités croissantes d'un hypochlorite alcalin.

Les divers constituants de la matière organique sont évalués par la quantité d'oxygène consommé.

Cette étude répétée à des intervalles de temps convenable permettra de suivre l'évolution de la matière organique.

Les méthodes de dosage de la matière organique des sols sont nombreuses, appartiennent à des types divers et ont toutes un caractère conventionnel qui s'explique parfaitement par l'ignorance où nous sommes de la constitution des matières organiques dont l'ensemble est rangé sous le nom d'humus.

On peut détruire la matière organique d'un échantillon de sol par combustion et évaluer la diminution de poids ainsi produite, mais il y a en même temps une déshydratation de l'argile et aussi une décomposition du carbonate de calcium dans les terres calcaires.

Dans la diminution de poids total il est difficile de faire la part de ce qui revient à chacune de ces réactions.

On peut encore brûler la matière organique et peser le CO_2 provenant de cette combustion. On a ainsi le carbone de la matière organique. Mais pour remonter au poids de cette matière organique on n'a qu'un facteur conventionnel.

On peut encore déterminer la quantité d'oxygène nécessaire à cette combustion, par des oxydants divers tels que : H_2O_2 , ClONa , MnO_4K .

Ce dernier oxydant est le plus employé, quoique peut-être le moins indiqué, la décomposition spontanée du permanganate de potassium, surtout en milieu acide, étant loin d'être négligeable.

Toutes ces méthodes ont un défaut commun : elles ne permettent pas de classer les composants de la matière organique en groupes de transformation plus ou moins facile, et cette considération est cependant d'une importance primordiale.

Une terre peut être très riche en humus, et cet humus de transformation difficile sera à peu près sans valeur.

Les propriétés agronomiques culturales d'un pareil sol pourront être bien inférieures à celles d'un sol bien moins riche en humus, si ce dernier est de transformation facile, d'évolution rapide et par suite d'utilisation immédiate.

Beaucoup d'oxydants ont été utilisés.

L'hypochlorite de sodium (Lapicque et Barbé) m'a semblé le plus indiqué.

Sa décomposition spontanée à la température ordinaire, même

en solution assez concentrée et après 24 heures de contact est assez faible.

Ce point sera ultérieurement précisé. On verra aussi qu'un changement essentiel de technique m'a semblé nécessaire.

On ne peut guère étudier un mouvement d'après un instantané pris à la fin du mouvement, aussi à l'étude par l'instantané, ai-je substitué l'étude par le film pratiqué en maintes circonstances au laboratoire de chimie agricole de la Faculté des Sciences de Toulouse.

Sur cette méthode on trouvera des détails dans Lacroix, thèse de doctorat, Toulouse 1934.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

Je prendrai tout de suite un exemple pour plus de précision.

Une terre de grande culture, moyennement argileuse et non calcaire perd au feu après dessiccation à 100° : 3,7 0/0 de son poids.

Des échantillons de terre de 1 g. sont traités dans des flacons d'environ 250 cm³ bouchés à l'émeri par 110 cm³ d'une solution renfermant des quantités de ClONa croissantes d'un échantillon à l'autre.

Le contact est maintenu pendant 24 heures après agitation continu de 1 heure au début.

Ce temps de repos de 23 heures est nécessaire pour une clarification suffisante du liquide surnageant l'échantillon.

On peut alors prélever une partie du liquide pour l'évaluation de l'hypochlorite restant.

Cette évaluation se fait par iodométrie.

Le liquide est additionné d'iodure de potassium, acidifié largement et l'iode mis en liberté est dosé à l'aide d'une solution décimale d'hyposulfite de sodium.

Dosage de l'hypochlorite de sodium employé.

a) Pouvoir oxydant.

Pour faire ce dosage, 10 cm³ d'hypochlorite sont additionnés de 100 cm³ d'eau.

100 cm³ de cette solution correspondent à 11,8 cm³ d'une solution N/10 d'iode.

Et 110 cm³ de cette solution, c'est-à-dire 10 cm³ d'hypochlorite initial correspondent à 12,98 cm³ de la même solution d'iode.

La réaction :



montre que 16 g. d'oxygène correspondent à 2×127 d'iode ;

1 litre d'iode N/10 (12,7) correspond à 0,8 g. d'oxygène ;

1 cm³ de la solution initiale d'hypochlorite de sodium correspond à :

$$\frac{0,8 \times 12,98}{10000} = 0 \text{ g. } 001038 = 1 \text{ mg. } 04 \text{ d'O}$$

b) *Alcalinité.*

10 cm³ de l'hypochlorite employé sont évaporés à siccité, et le résidu calciné est repris par l'eau.

La solution obtenue, additionnée d'orangé a exigé 11,09 cm³ d'une liqueur N/10 d'acide sulfurique.

Ce résultat sera utilisé pour amener toutes les solutions au même degré d'alcalinité.

La solution la plus concentrée en ClONa employée renferme dans les 110 cm³ : 50 cm³ de la solution d'hypochlorite correspondant à une alcalinité de $11,09 \times 5 = 55,45$ cm³ de solution N/10 alcaline.

Dans le premier flacon, 1 g. de terre est traité par 0,5 cm³ d'hypochlorite de sodium, correspondant à une alcalinité de 0,55 cm³. J'ajoute donc : $55,45 \text{ cm}^3 - 0,55 \text{ cm}^3 = 54,90 \text{ cm}^3$ d'une liqueur décimale alcaline, et $110 \text{ cm}^3 - 54,90 = 55,10 \text{ cm}^3$ d'eau distillée.

Le 2^e échantillon de terre est traité par 1 cm³ de ClONa correspondant à une alcalinité de 1,109 cm³.

J'ajoute $55,45 \text{ cm}^3 - 1,109 \text{ cm}^3 = 54,341 \text{ cm}^3$ d'une liqueur décimale alcaline, et $110 \text{ cm}^3 - 54,34 \text{ cm}^3 = 55,66 \text{ cm}^3$ d'eau distillée.

Le 3^e échantillon de terre est traité par 1,5 cm³ d'hypochlorite correspondant à une alcalinité de 1,763 cm³.

J'ajoute : $55,45 \text{ cm}^3 - 1,76 \text{ cm}^3 = 53,69 \text{ cm}^3$ d'une liqueur N. 10 alcaline et $110 \text{ cm}^3 - 53,69 \text{ cm}^3 = 56,31 \text{ cm}^3$ d'eau distillée et ainsi de suite.

Après 24 heures de contact je prélève 100 cm³ de la liqueur sur-nageante; j'ajoute de l'iode de potassium, j'acidifie largement par de l'acide acétique.

Pour le 1^{er} échantillon, il me faut une trace de la solution N/10 d'hyposulfite de sodium pour faire disparaître l'iode mis en liberté.

Pour le 2^e échantillon, il me faut 0,22 cm³ de la solution N/10 d'hyposulfite de sodium; pour le 3^e échantillon, il me faut 0,60 cm³ de la même solution d'hyposulfite, etc.

Mais pendant une période de 24 heures, la décomposition spontanée de l'hypochlorite de sodium pour si faible qu'elle soit n'est pas négligeable et il faut en tenir compte.

Les échantillons de 1 g. de terre en expérience préalablement calcinée pour détruire la matière organique ont été laissés en contact 24 heures après une agitation de 1 heure, avec une solution renfermant sur un volume total de 110 cm³ une quantité d'hypochlorite de soude (évaluée en cm³ d'une solution N/10 d'I correspondants) de 6,49 cm³, 12,98 cm³, 25,96 cm³, 38,94 cm³, 51,92 cm³, 64,90 cm³.

La décomposition de l'hypochlorite est :

0,19 cm³ pour le 1^{er} échantillon, 0,33 cm³ pour le 2^e, 0,66 cm³ pour le 3^e, 1,05 cm³ pour le 4^e, 1,48 cm³ pour le 5^e, 1,54 cm³ pour le 6^e.

Ces résultats permettront de tenir compte dans chaque cas particulier de la décomposition spontanée de l'hypochlorite de sodium.

Les résultats après la correction dont il vient d'être question sont les suivants : le 1^{er} chiffre exprime le numéro de l'expérience, le 2^e le nombre de ClONa employé, évalué par l'iode correspondant, mesuré en cm³ d'une solution N/10, le 3^e exprime le ClONa restant, évalué de la même façon.

1 — 1,3 — 0,19; 2 — 1,95 — 0,61; 3 — 3,24 — 1,34; 4 — 5,20 — 2,40;
 5 — 6,50 — 3,40; 6 — 10,40 — 6,70; 7 — 12,08 — 8,80; 8 — 25,06 — 20,10;
 9 — 43,43 — 36,15; 10 — 51,92 — 39,95; 11 — 58,45 — 48,50; 12 — 64,90 — 54,60.

Ces résultats sont portés sur un graphique.

En abscisse, je porte l'hypochlorite employé, toujours avec la même notation; en ordonnée, l'hypochlorite qui reste, évalué de la même façon.

Si je prends par exemple un point figuratif de coordonnées 5,20 et 2,40, il exprime qu'en traitant dans les conditions précisées ci-dessus par 4 cm³ d'hypochlorite correspondant à l'iode contenu dans 5,20 cm³ d'une solution N/10 (12,7), il me reste après agitation une quantité d'hypochlorite correspondant à l'iode contenu dans 2,40 cm³ d'une solution N/10.

Ce graphique ne pourrait être reproduit ici qu'à une échelle trop réduite pour permettre des mesures d'une précision suffisante.

Les points se répartissent sur le graphique sur des segments rectilignes de coefficients angulaires croissants de l'un à l'autre.

Un premier segment de coefficient angulaire nul et de longueur 0,85; un 2^e segment (points 1,2,3,4) de coefficient angulaire 0,63; un 3^e segment de coefficient angulaire 0,85. Le prolongement de ce 3^e segment rencontre la ligne des abscisses en un point d'abscisse 2,45. Un 4^e segment de coefficient angulaire, 0,96. Ce segment prolongé coupe l'axe des abscisses en un point d'abscisse 6,8.

Interprétation des résultats.

Le passage brusque d'un segment à un autre segment de coefficient angulaire différent de celui du 1^{er} indique évidemment dans le système, la disparition d'une phase.

La matière organique de 1 g. de terre étudiée, comprend un 1^{er} élément dont l'oxydation est assez facile pour être totale en 24 heures sans excès de ClONa dans la liqueur surnageante.

On peut l'évaluer par la quantité d'oxygène nécessaire pour son oxydation totale, ou ce qui revient au même par le nombre de cm³ d'une liqueur N/10 d'I correspondante. Ici 0,85.

Il suffira pour avoir l'équivalent en milligrammes d'oxygène de multiplier ce nombre par le facteur 1,04.

Ce 1^{er} élément disparu, l'oxydation de ce qui reste de la matière organique aura, naturellement, une allure différente, cette différence étant accusée par le coefficient angulaire 0,63 du 2^e segment, le coefficient angulaire du 1^{er} étant 0.

Ces estimations sont d'ailleurs relatives car elles dépendent évidemment de la masse de l'échantillon, de la durée d'agitation et de contact, de la température: en un mot des conditions de l'expérience.

Mais elles pourront servir à la comparaison de la qualité de la matière organique de deux sols à la condition d'employer pour l'étude de ces deux sols rigoureusement le même mode opératoire.

Au contraire la quantité d'oxygène nécessaire pour l'oxydation vraisemblablement totale des composants de la matière organique a une valeur absolue comme nous le verrons plus loin.

La même allure du phénomène se continuera jusqu'à oxydation totale d'un 2^e élément dont la disparition sera accusée par un relèvement du coefficient angulaire qui passe de 0,63 à 0,85. L'intersection du prolongement du 3^e segment avec la ligne des abscisses se fait à une distance 2,45 de l'origine.

L'oxydation complète du 1^{er} et du 2^e élément a donc nécessité une quantité d'oxygène exprimée par 2,45 sur lesquels 0,85 ont servi à l'oxydation du 1^{er} élément.

La quantité du 2^e élément composant la matière organique de 1 g. de terre sera encore évaluée par la quantité d'oxygène, exprimée en cm³ de la solution N/10 d'iode correspondante.

$$2,45 - 0,85 = 1,6.$$

Un 4^e segment de coefficient angulaire 0,96, prolongé, coupe la ligne des abscisses à une distance 6,8 de l'origine.

Dans la matière organique de 1 g. de sol, il y a donc un 3^e élément dont l'évaluation est donnée par :

$$6,8 - 2,45 = 4,35.$$

On pourrait continuer ainsi le fractionnement jusqu'à obtenir un coefficient angulaire égal à 1.

Mais on peut négliger en une première approximation le reste de la matière organique dont l'utilisation ne se fera évidemment qu'à longue échéance.

Une semblable étude faite sur la même terre à des intervalles suffisamment éloignés pourra donner des renseignements sur l'évolution de la matière organique du sol considéré.

En résumé :

Un poids approximatif de 0,037 g. de matière organique déterminé par la perte au feu, renferme, évalué par l'oxygène nécessaire à leur oxydation, exprimé en cm³ d'une liqueur N/10 d'iode :

0,85 d'un 1^{er} élément le plus oxydable ;

1,6 d'un 2^e élément ;

4,35 d'un 3^e élément.

Comme il a été dit plus haut, ces renseignements ont une valeur absolue.

Ceci est démontré par le fait que en opérant sur un échantillon de masse double, le volume du liquide restant le même, on obtient pour l'évaluation de la matière organique des valeurs sensiblement doubles de celles obtenues pour des échantillons de 1 g.

Le 1^{er} segment, de coefficient angulaire nul a pour longneur 1,76 au lieu de 0,85.

Le 3^e segment coupe l'axe des abscisses en un point 4,85 de l'origine au lieu de 2,45.

Le 2^e composant de la matière organique de 2 g. de terre étudiée nécessite pour son oxydation :

$4,85 - 1,76 = 3,09$ cm³ d'hypochlorite, au lieu de 1,6 pour un échantillon de 1 g.

Le 4^e segment coupe l'axe des abscisses à une distance 13,8 de l'origine.

Le 3^e composant de la matière organique de 2 g. de terre exige pour son oxydation :

$13,8 - 4,85 = 8,95$ de ClONa au lieu de 4,35 pour 1 g. de terre.

Voici un 2^e exemple :

Une terre de jardin non calcaire perd au feu, après dessiccation prolongée 10 0/0 de son poids, soit sur 1 g. : 0,10, sensiblement 3 fois plus que la première terre.

Le mode opératoire suivi est rigoureusement le même pour les deux terres et c'est aussi la même façon d'exprimer et d'interpréter les résultats.

On obtient un graphique impossible encore à représenter ici.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Le 1^{er} chiffre représente le numéro de l'échantillon, le 2^e l'hypochlorite employé, le 3^e l'hypochlorite restant.

1 — 1,5 — 0; 2 — 2,57 — 0,14; 3 — 5,14 — 0,34; 4 — 12,87 — 1,22;
5 — 19,305 — 2,10; 6 — 23,74 — 4,68; 7 — 32,17 — 7,20 8 — 38,61 — 9,80;
9 — 45,04 — 13,2; 10 — 51,48 — 18,2; 11 — 57,85 — 23,00; 12 — 64,35 — 27,92.

Le graphique fournit :

Un 1^{er} segment de coefficient angulaire nul et qui a pour longueur 1,5.

Un 2^e segment de coefficient angulaire égal à 0,11.

Un 3^e segment de coefficient angulaire égal à 0,42. Le prolongement de ce segment coupe l'axe des abscisses à une distance 13,8 de l'origine, accusant un 2^e élément dont l'évaluation en oxygène consommé, exprimé en cm³ d'une liqueur N/10 d'iode est :

$$13,8 - 1,5 = 12,3.$$

Un 4^e segment de coefficient angulaire égal à 0,76 dont le prolongement coupe l'axe des abscisses à une distance 28,1 de l'origine, indiquant un 3^e élément évalué par :

$$28,1 - 13,8 = 14,3.$$

De la comparaison des résultats obtenus dans l'étude de 1 g. de ces 2 terres on peut déduire que la 1^{re} terre renferme en éléments très oxydables une proportion beaucoup plus grande que la 2^e.

$\frac{0,85}{0,037} = 23,27$ pour la 1^{re}, et $\frac{1,5}{0,1} = 15$ pour la 2^e. Mais les proportions sont renversées pour l'élément suivant :

$\frac{1,6}{0,037} = 43,51$ pour la 1^{re} terre ; $\frac{12,3}{0,1} = 123$ pour la 2^e.

On peut déduire de cette comparaison qu'il y aura intérêt pour l'utilisation de la matière organique de la 2^e terre, à faciliter la transformation du 2^e élément dans le 1^{er}; résultat qui sera vraisemblablement obtenu par le chaulage.

Je n'ai, ici, l'intention que d'indiquer une technique dont les détails pourront être modifiés d'après les indications d'une pratique plus longue.

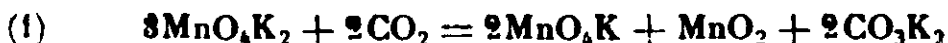
(Laboratoire d'analyse de l'Institut de Chimie de Toulouse.)

N° 176. — Le titrage des manganates en présence des permanganates ; par M. CENTNERSZWER et J. SZEDROWICZ.

(11.7.1938.)

1. Bien que la détermination des manganates soit très importante dans la production du permanganate de potassium et d'autres métaux, afin de pouvoir bien contrôler la marche des procédés utilisés nous ne possédons jusqu'à maintenant aucune méthode simple, au moyen de laquelle on puisse doser le manganate parallèlement au permanganate. En 1925 fut publié un travail de MM. H. Walde et K. A. Schuch (1), où les auteurs donnent la méthode suivante :

Dans la solution contenant MnO_4K_2 et MnO_4K ils font passer du gaz carbonique jusqu'au moment où le précipité du MnO_2 cesse de se déposer. Ils filtrent le précipité obtenu sur un « ultracreuset », dissolvent le bioxyde de manganèse, resté dans le creuset, dans l'acide sulfurique et déterminent le manganèse à l'état de pyrophosphate de manganèse par pesée. On sait bien que le permanganate ne se décompose pas en présence de CO_2 , cependant que le manganate se décompose par hydrolyse selon l'équation suivante :



2. En vérifiant la méthode de MM. Walde et Schuch, nous nous sommes assurés qu'en *absence* (ou en présence de *petites* quantités) de permanganate de potassium nous obtenions toujours trop peu de manganate : la différence est de 50 0/0. Il s'ensuit que *dans ces conditions* le véritable cours de la réaction est tout à fait autre, à savoir :



Exemple : Nous avons pris pour l'analyse une solution qui contenait 76 g. MnO_4K_2 + 50 g. HOK dans un litre. Le titrage du manganate à l'aide de l'acide oxalique dans une solution alcaline a donné des résultats conformes à la composition réelle de la solution ; au contraire, après la précipitation du bioxyde de manganèse et sa dissolution dans l'acide oxalique, nous avons obtenu d'après l'équation (1) seulement 37,5 g. MnO_4K_2 dans un litre. Cela prouve que dans ce cas il faudrait mieux appliquer pour le calcul l'équation (2).

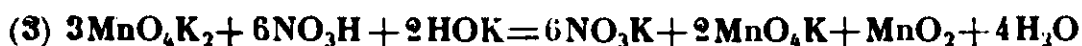
3. Nous avons obtenus les mêmes résultats, quand, au lieu d'introduire dans la solution de manganate du gaz carbonique (ce qui exige une plus longue durée et un appareil spécial), nous avons neutralisé la solution de manganate par les acides sulfurique et nitrique. Le résultat du titrage du bioxyde de manganèse précipité, filtré et lavé fut toujours le même, c'est-à-dire il donnait seulement la moitié, soit 37,5 g. MnO_4K_2 dans un litre.

(1) H. WALDE et K. A. SCHUCH, Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens Konzern, 4, II cah. pag. 198. Berlin, 1925.

4. Nous avons alors essayé d'ajouter à la solution de manganate, avant la précipitation du bioxyde de manganèse, du permanganate de potassium en excès. Dans ces conditions le résultat de l'analyse fut tout à fait conforme à l'équation (1), c'est-à-dire donna 76,0 g. MnO_4K_2 dans un litre. Les essais ultérieurs démontrèrent que l'addition d'une quantité équivalente de permanganate de potassium à la solution de manganate, donne des résultats un peu trop petits, par contre, l'addition d'une quantité 5 fois plus grande de permanganate de potassium permet d'obtenir des résultats tout à fait précis. Sur ce fait nous avons basé la méthode suivante pour doser le manganate de potassium ou d'autres métaux.

5. *Méthode pour doser MnO_4K_2 en présence de MnO_4K .* — Nous ajoutons à la solution analysée 5 à 10 molécules de MnO_4K pour 1 molécule de MnO_4K_2 se trouvant dans cette solution. Puis nous acidifions la solution par l'acide *nitrique* dilué. Nous filtrons le bioxyde de manganèse précipité sur « ultracreuset » sous vide. Nous lavons le précipité jusqu'à ce que l'eau de filtration soit décolorée. Nous dissolvons le bioxyde de manganèse resté dans le creuset à froid dans un volume donné de solution d'acide oxalique 0,5 molaire en présence d'un excès d'acide sulfurique. Enfin nous titrons le reste de l'acide oxalique par une solution de MnO_4K 0,2 molaire.

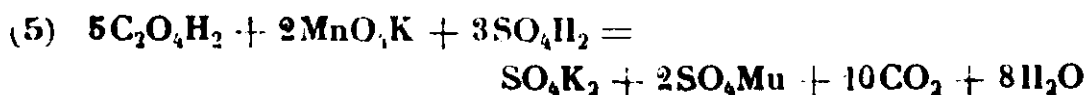
Pendant l'acidulation de la solution alcaline de manganate, la réaction suivante se produit :



Pendant la dissolution du bioxyde de manganèse dans l'acide oxalique, l'acide oxalique s'oxyde comme suit :



Enfin, le titrage de l'acide oxalique par le permanganate se fait d'après la réaction connue :



Il résulte des équations ci-dessus que par 3 molécules de MnO_4K_2 (591,4 g.) nous utilisons 1 molécule d'acide oxalique (90 g.), et relativement, 0,4 molécule de MnO_4K (63,2 g.).

Si nous employons une solution 0,2 molaire de MnO_4K et une solution 0,5 molaire d'acide oxalique, dans ces conditions :

1000 cm^3 MnO_4K correspondent aux 887,1 g. MnO_4K_2 .

1000 cm^3 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (0,5 mol./l.) correspondent aux 887,1 g. MnO_4K_2 .

**N° 177. — Microdosage de la vitamine C ; par
L. ESPIL et L. GENEVOIS.**

(11.7.1938.)

Dans cette communication les auteurs utilisent les propriétés réductrices du chlorure de titane pour transformer en méthode volumétrique le procédé de dosage pondéral de l'acide déhydroascorbique déjà décrit par eux.

On sait depuis les travaux de Curtius (1894) (1), que les corps comportent une fonction aldéhydique ou cétonique, fournissent avec la dinitro-2.4-phénylhydrazine, des composés cristallisés jaunes ou orangés, insolubles dans l'acide chlorhydrique 2 N, en général solubles dans l'alcool ou l'acide acétique dans lesquels il est possible de les faire recristalliser. Les hydrazones ou osazones ainsi obtenues peuvent être souvent séparées les unes des autres dans un mélange grâce à leurs différentes solubilités. Par exemple certaines d'entre elles, en particulier le dérivé obtenu à partir de l'acide ascorbique oxydé sont solubles dans les solutions aqueuses de carbonate de soude d'où il est facile de les reprécipiter par addition d'un acide, soit l'acide chlorhydrique, soit même l'acide carbonique.

Rappelons enfin que ces dérivés ont des points de fusion nets qui permettent l'identification de l'aldéhyde ou de la cétone primitive (Robinson, 1913 (2), Brady et Elsmie, 1926 (3), E. Simon et Carl Neuberg, 1931 (4), E. Simon, 1932) (5).

La formation de ces composés est quantitative et, dans une note précédente, nous avons utilisé cette propriété pour le dosage pondéral de l'acide ascorbique après sa transformation en acide déhydroascorbique dans les milieux biologiques.

La sensibilité de la méthode est très convenable, 2 molécules de dinitro-2.4-phénylhydrazine s'unissent à 1 molécule d'acide déhydroascorbique. Nous avons pu accroître encore beaucoup cette sensibilité en adoptant une technique volumétrique remplaçant la pesée finale de l'hydrazone par sa réduction technique que nous appliquons au dosage de la vitamine C, mais qui peut s'étendre sans modification au microdosage de tout autre composé à groupement aldéhydique ou cétonique précipitable par la dinitrophénylhydrazine.

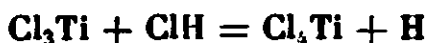
Principe. — Contrairement à ce qui a été annoncé par Ammon (6), puis par Ammon et Hlinsberg (7), l'hydrazone dérivée de l'acide déhydroascorbique est soluble dans les alcools méthylique et éthylique dans lesquels on peut la faire recristalliser. Ce sont ces solutions que nous utilisons.

On traite la solution méthylique par un excès d'une solution chlorhydrique de trichlorure de titane. La réduction est à peu près instantanée vers 50°. On titre ensuite l'excès de sel titanéux par une liqueur de sulfate ferrique en présence d'un sulfocyanure alcalin servant d'indicateur (méthode de Knecht et Hibbert) (8).

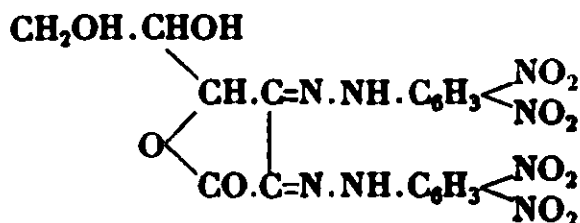
On peut également doser l'excès de trichlorure de titane au moyen d'une solution titrée d'un colorant de rH convenable, par exemple par une solution de bleu de méthylène, jusqu'à coloration bleue persistante.

Bien entendu, pour éviter l'oxydation du chlorure titaneux, il est indispensable d'effectuer toutes les opérations dans un récipient clos parcouru par un courant de gaz inerte.

La méthode s'employant avec des liqueurs très diluées, il est également nécessaire en vue de tenir compte des impuretés réductibles amenées par le solvant, de faire un dosage à blanc, un zéro, en présence de la même quantité d'alcool que celle qui est employée dans le dosage. Le trichlorure de titane agit comme réducteur d'après l'équation :

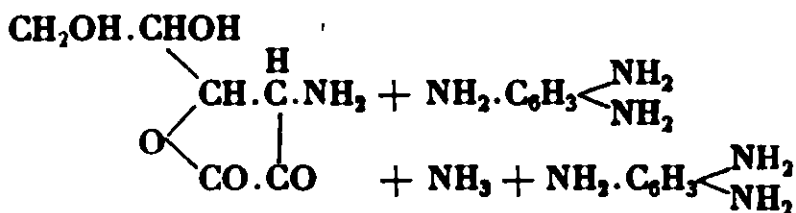


Par ailleurs, à une molécule d'acide déhydroascorbique se fixent 2 molécules de dinitrophénylhydrazine pour former le composé :



On sait depuis les travaux de Fischer que la réduction des osazones est accompagnée d'une hydrolyse, le produit résultant pour le glucose étant l'isoglucosamine.

Il nous paraît donc logique d'admettre que, dans le cas de la vitamine C la réduction donne les produits suivants :



La réaction exige 32 atomes d'hydrogène dont 30 sont apportés par le trichlorure de titane.

Technique du dosage. — Le liquide à analyser est additionné d'une solution de dinitrophénylhydrazine dans l'acide chlorhydrique 2 N. La précipitation est instantanée si l'acide ascorbique se trouve sous sa forme oxydée. Elle demande 24 heures vers 80° si celui-ci se trouve sous sa forme réduite, l'oxydation par l'air paraissant être accélérée par la présence de dinitrophénylhydrazine.

Le précipité séparé par centrifugation ou filtration sur disque de verre poreux, est en général un mélange d'hydrazones. On le lave avec une solution de carbonate de soude N qui dissout le dérivé de l'acide ascorbique.

Celui-ci est ensuite reprecipité de sa solution par un courant de CO_2 . La précipitation est complète au bout de 24 heures.

Le précipité centrifugé ou filtré est redissous dans l'alcool méthylique de manière à obtenir une solution dont la concentration doit être de l'ordre de 5 à 10 mg. pour 100 cm^3 .

Les solutions de chlorure titaneux que nous employons contiennent de 2 à 5 milliéquivalents de Cl_3Ti dissous dans de l'acide chlorhydrique 2 N.

Cette liqueur est conservée, sous pression de gas carbonique, dans une burette automatique, toutes les manipulations pouvant être effectuées sans aucun contact du liquide avec l'air.

L'étalonnage de la solution est effectué par des dosages au sulfate ferrique et au dichloro-2.6-benzénone indophénol.

10 cm^3 de la solution alcoolique de l'hydrazone sont placés dans un ballon parcouru par un courant de gaz carbonique.

On ajoute alors un excès soit environ 50 cm^3 de la solution titrée de chlorure titaneux (environ N/500) et on porte le ballon pendant environ 1 minute à une température de 60-70°, sans interrompre le courant de CO_2 .

Par le tube prévu à cet effet, on ajoute alors 1 cm^3 de l'indicateur et on verse la solution de sulfate ferrique jusqu'à coloration rose.

Résultats. — D'après l'équation indiquée plus haut à 1 micromolecule de trichlorure de titane correspond un poids de 17,7 γ d'hydrazone représentant 5,8 γ d'acide ascorbique. Voici quelques résultats expérimentaux obtenus à partir d'une hydrazone préparée à partir de vitamine C synthétique (Hoffmann La Roche) (Tableau).

Nous avons vérifié au bloc Maquenne le point de fusion de cette hydrazone : F. = 271°.

Nous appliquons en ce moment, avec le Dr Mandillon, cette méthode au dosage de l'acide ascorbique et des corps à fonction carbonyle dans le sang de l'homme, du cobaye et du cheval, en fonction des états pathologiques. Nous avons trouvé dans tous ces cas l'hydrazone de l'acide ascorbique, avec son point de fusion de 271°. Les quantités trouvées sont de l'ordre de 5 à 15 mg. par litre chez des sujets sains et peuvent s'abaisser à 1 mg. dans des cas pathologiques (certains chocs opératoires par exemple). Les corps à fonction carbonyle autre que l'acide ascorbique ne varient pas du tout de la même façon ; l'essentiel de notre méthode consiste donc en une purification du précipité brut d'hydrazones, purification obtenue par dissolution dans le carbonate de Na à pH 9 et repré-

TABLEAU.

Poids en γ d'acide ascorbique	Poids d'hydrazone γ	Microéquivalents TiCl_3	
		Calculés	Trouvés
42,8	140	7,8	7,0
42,8	140	7,8	8,0
42,8	140	"	7,9
107	350	19,7	19,1
107	350	"	19,0
214	700	39,4	40,6
214	700	39,4	40,8

pitiation à p_H 6 dans un courant de CO_2 : les acides cétoniques (acide pyruvique) donnent, ainsi que nous l'avons établi, une hydrazone soluble dans le bicarbonate de Na.

L'hydrazone obtenue à partir du sang de cheval donne en mélange avec l'hydrazone de l'acide déhydraascorbique synthétique, le point de fusion 271° . La méthode permettant de doser 0,1 mg. d'acide ascorbique s'applique à des quantités de sang de 10 à 100 cm^3 ; cette méthode est 15 fois plus sensible que toute méthode dosant l'acide ascorbique par son pouvoir réducteur propre, puisqu'il faut 30 atomes d'hydrogène pour réduire l'hydrazone obtenue à partir d'une molécule d'acide ascorbique ayant en propre 2 atomes d'hydrogène réducteur.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) CURTIUS et DSDICREN, *J. prakt. Chem.*, 1894, 50, 241.
- (2) ROBINSON, *J. Manch. Coll. Techn.*, 1913, p. 105.
- (3) BRADY et ELSMIE, *Analyst.*, 1926, 51, 77 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1926, 40, 622.
- (3 bis) ESPIL et GENEVOIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 17.
- (4) E. SIMON et C. NEUBERG, *Biol. Chem. Z.*, 1931, 232, 479.
- (5) E. SIMON, *Biol. Chem. Z.*, 1933, 247, 171.
- (6) AMMON, *Biol. Chem. Z.*, 1936, 288, 102.
- (7) AMMON et HINSBERG, *Biol. Chem. Z.*, 1936, 288, 93.
- (8) KNECHT et HIEBERT, *New Reduction methods*, Londres, 1925.

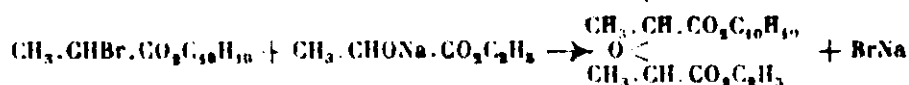
(Travail effectué au Laboratoire de Chimie physiologique de la Faculté des Sciences de Bordeaux.)

N° 178. — Sur une tentative d'obtention d'un dilactide-éther optiquement actif en milieu asymétrique ;

par MM. M. GODCHOT et P. VIÈLES.

(11.7.1938.)

Les dilactylates mixtes d'éthyle et de *l*-menthyle ont été préparés selon la réaction :



qui conduit à un mélange des deux esters correspondant aux acides dilactyliques (*d* + *l*) et inactif indédoublable (*i*). Leur saponification par un excès de soude alcoolique fournit un sel sodique inactif. Ce sel est celui du seul acide (*d* + *l*), par suite d'une isomérisation de l'acide (*i*) en acide (*d* + *l*) sous l'action d'un excès de soude. Attendu que les dérivés dilactyliques actifs ne subissent pas de racémisation appréciable en milieu basique, l'obtention d'un sel sodique inactif montre que la présence d'un agent actif comme le menthol n'oriente pas l'isomérisation de l'acide (*i*) vers la formation privilégiée de l'un ou l'autre des deux acides dilactyliques inverses optiques.

I. PARTIE THÉORIQUE.

La réaction qui se produit entre le (*d* + *l*) lactate d'éthyle sodé et le (*d* + *l*) α -bromopropionate d'éthyle conduit, comme l'ont montré Jungfleisch et l'un de nous (1) à un mélange des deux dilactylates diéthyliques diastéréoisomères possibles : l'un (*d* + *l*) dédoublable, l'autre (*i*) inactif indédoublable :



Une étude ultérieure nous a permis de constater qu'en milieu suffisamment basique, les dérivés (*i*) se transforment facilement en dérivés (*d* + *l*) (2). Par contre aucune racémisation notable des dérivés dilactyliques actifs en milieu basique n'a été observée (3).

Nous avons cherché à réaliser une sorte de *synthèse asymétrique partielle*, en substituant à l' α -bromopropionate d'éthyle utilisé dans la réaction précédente l' α -bromopropionate d'un alcool actif : le *l*-menthol. La réaction doit alors conduire à un mélange de (*d* + *l*) et de (*i*) dilactylates mixtes d'éthyle et de *l*-menthyle.

Si on évite soigneusement toute opération pouvant donner lieu à une séparation ou à un fractionnement des trois diastéréoisomères, on doit vraisemblablement arriver, une fois le menthol éliminé par saponification, à un mélange inactif d'acides dilactyliques. Néanmoins, si on effectue cette saponification en présence d'un excès de soude, la transformation du (*i*) dilactylate de *l*-menthyle et d'éthyle, composé à structure dissymétrique et optiquement actif, peut s'effectuer, peut-être avec production privilégiée de sel *d* ou *l*. On aurait ainsi réalisé une *synthèse asymétrique* lors de la création de l'atome de carbone asymétrique dans la molécule ; dans ce cas, on devrait alors obtenir un mélange en proportions inégales d'acides *d* et *l* dilactyliques, par saponification et élimination ultérieure du menthol.

L'expérience nous a montré qu'une telle synthèse asymétrique ne se produit pas ou, du moins, la très faible activité optique constatée sur le dilactylate de sodium final ne permet pas d'affirmer avec certitude qu'elle se produise.

Nous relatons néanmoins cette tentative, malgré son résultat négatif, parce que, à notre connaissance, aucun essai analogue n'a encore été mentionné et aussi, en raison de l'intérêt théorique que paraissent présenter, couronnées ou non de succès, toutes les recherches faites dans cette voie.

II. PARTIE EXPÉRIMENTALE.

a) *Préparation du (d + l) α -bromopropionate de l-menthyle.* — Obtenu par action du bromure d' α -bromopropionyle, préparé selon Zelinsky (4) sur le *l*-menthol pur : dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux on fait tomber lentement 22 g. de bromure de bromopropionyle dans 20 cm³ d'éther anhydre sur 16 g. de menthol dans 60 cm³ d'éther, on chauffe ensuite une heure au B.-M. ; la

liqueur étherée est lavée par une solution de carbonate de monosodique, puis séchée sur le sulfate de sodium anhydre; après évaporation de l'éther, on distille sous pression réduite :

$$E_{15} = 158-160^{\circ} \quad d_4^{20} = 1,172 \quad n_D^{20} 1,4726 \quad \text{R. M. trouvés : } 69,37$$

$$\text{R. M. (calculée)} \ 69,43 \quad [\alpha]_{D}^{25} = -20^{\circ},6 \quad \frac{[\alpha]_{D}^{25}}{d_4^{20}} = 1,134$$

Nous avons admis que le produit ainsi obtenu correspond effectivement au $(d + l)$ ester *l*-menthylique, c'est-à-dire que, par distillation, il ne s'est effectué aucune séparation des isomères *d* et *l*. On recueille, en effet 96 0/0 de la quantité théorique d'ester bromopropionique, distillant entre un intervalle de températures de 4° et les différentes fractions de distillation ne présentent entre elles que des écarts de pouvoir rotatoire de l'ordre de $\pm 0^{\circ},5$.

d) $(d + l)$ Lactate d'éthyle. — Le lactate d'éthyle pur du commerce étant toujours optiquement actif, nous avons préparé l'ester $(d + l)$ par mélange, en proportions calculées, d'un produit commercial soigneusement purifié dont le pouvoir rotatoire était $+1^{\circ},50$ et de lactate lévogyre pur. Ce mélange inactif a dû toutefois être plusieurs fois redistillé sous pression très réduite, les têtes de distillation ont été réajustées par addition de lactate de signe convenable, pour annuler leur pouvoir rotatoire, et cette opération a été répétée aussi souvent qu'il a été nécessaire, pour obtenir un produit dont les différentes fractions de distillation fussent inactives. En effet, le lactate d'éthyle renferme toujours des proportions variables de lactyllactate dont le pouvoir rotatoire est élevé et, pour cette raison un produit inactif obtenu par simple mélange d'échantillons de signes contraires peut n'être extérieurement compensé qu'en apparence.

Il a, malgré tout, été impossible de préparer du lactate d'éthyle à pouvoir rotatoire *rigoureusement nul* et remplissant la condition ci-dessus : celui que nous avons utilisé présentait une rotation $\alpha_{5468} = -0^{\circ},04$ sous 40 cm. de long. Comme le lactate d'éthyle actif pur a un pouvoir rotatoire d'environ $\pm 12^{\circ}$ (5), cette activité optique correspondait à une proportion d'isomère lévogyre en excès, voisine de 1/1200, dans le lactate d'éthyle utilisé.

c) Préparation du dilactylate d'éthyle et de *l*-menthyle. — Elle a été conduite de la même façon que celle du dilactylate diéthylique précédemment décrite par nous (6), mais ici la réaction doit être faite dans l'éther bouillant et le mélange doit ensuite être chauffé six heures au B.-M. Le produit de la réaction est traité par l'eau, qui dissout BrNa; on décante la portion étherée, sèche et évapore l'éther.

Le rendement en dilactylate, déduit de la quantité de BrNa formée, est de 79 0/0.

d) Saponification. — Le résidu, après évaporation de l'éther, n'a été soumis à aucun autre traitement; il a été saponifié par 4 fois la quantité théorique de soude alcoolique (2,5 normale), l'excès de

soude a été neutralisé par CO_2 , la majeure partie de l'alcool a été chassée par évaporation dans le vide, puis on a traité le résidu par l'eau qui dissout les sels sodium formés. Enfin, la solution aqueuse a été lavée un très grand nombre de fois, alternativement avec du benzène et de l'éther, jusqu'à élimination complète du menthol, c'est-à-dire jusqu'à ce que les solvants de lavage n'aient plus présenté le moindre pouvoir rotatoire.

Finalement, à partir de 0,12 mol. d' α -bromopropionate de menthyle, nous avons obtenu une solution aqueuse de dilactylates disodiques qui, ramenée à 100 cm^3 , présentait sous 40 cm. une rotation : $\alpha_{3461} = -0^\circ,37$.

Le dilactyiate disodique actif pur a été décrit par l'un de nous (7) : son pouvoir rotatoire, de même signe que celui de l'acide est voisin de 90° . Il découle de ces nombres que la masse de sel actif en excès est d'environ 1 g. par litre de solution étudiée alors que cette solution devrait renfermer théoriquement 248 g. (1,2 mol.) par litre de dilactylate de sodium. La proportion de sel actif en excès serait alors sensiblement le $1/250$ de la quantité théorique de dilactylate. Comme la proportion de corps actif dans le lactate d'éthyle initial était au maximum de $1/1200$, il semblerait, dès lors que l'on puisse conclure à la formation d'un *très léger excès d'acide dilactylique lévogyre*. Nous pensons toutefois que l'activité optique de ce produit final est tellement faible que, malgré le soin apporté à l'enlèvement du menthol, elle pourrait, en définitive, être attribuée à des traces de cette substance active.

En outre, nous avons pratiqué la saponification d'une autre façon, en opérant, non plus sur le produit brut de la réaction décrite en (c), mais sur le mélange de dilactylates mixtes séparés, par distillation de ce produit brut. Cette distillation a fourni, en tête et en queue, de faibles quantités de lactate d'éthyle et d' α -bromopropionate de menthyle inaltérés et une fraction intermédiaire Eh_{20} 134-138°, constituée par un mélange des dilactylates mixtes ($d + l$) et (d) d'éthyle et de menthyle :

$$[\alpha]_{3468}^{25} = -11^\circ,2 \quad \frac{\alpha_{3468}}{\alpha_{3780}} = 1,153 \quad d_{\frac{1}{4}}^{25} = 0,986$$

Cette fraction, saponifiée par un excès de soude alcoolique, a fourni un précipité de dilactyiate disodique qui a été séparé et épuisé longuement au Soxhlet avec de l'éther, puis du benzène, jusqu'à élimination complète du menthol. Ce dilactylate de sodium a présenté un pouvoir rotatoire *rigoureusement nul*, sous 40 cm. de longueur, à la concentration de 9 0/0.

En définitive, ces expériences ne permettent pas de conclure que la synthèse asymétrique envisagée par nous est réalisable. Si, toutefois elle s'effectue, la proportion de produit actif engendrée est extrêmement faible, l'activité optique résiduelle constatée dans l'une des expériences ci-dessus décrites paraissant de l'ordre des erreurs expérimentales.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) JUNGFLIEBCH et GODCHOT, *C. R.*, 1907, 144, 979. — JUNGFLIEBCH, *C. R.*, 1912, 155, 759.
- (2) GODCHOT et VIELES, *C. R.*, 1931, 193, 1430.
- (3) VIELES, *Ann. Chim.*, XI, 1935, 3, 164.
- (4) ZELINSKY, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1887, 20, 2076.
- (5) GODCHOT et VIELES, *C. R.*, 1936, 202, 1358.
- (6) JUNGFLIEBCH et GODCHOT, *C. R.*, 1907, 144, 979. — VIELES, *Ann. Chim.*, XI, 1935, 3, 150.
- (7) VIELES, *Ann. Chim.*, XI, 1935, 3, 212.

(Faculté des Sciences de Montpellier, Institut de Chimie.)

N° 179. — Méthyl-2 amino-4 méthylal-5 pyrimidine ; sa formation par suite d'une action spéciale du nickel catalytique lors de l'hydrogénation de la méthyl-2 amino-4 cyano-5 pyrimidine ; par M. Marcel DELÉPINE (1).

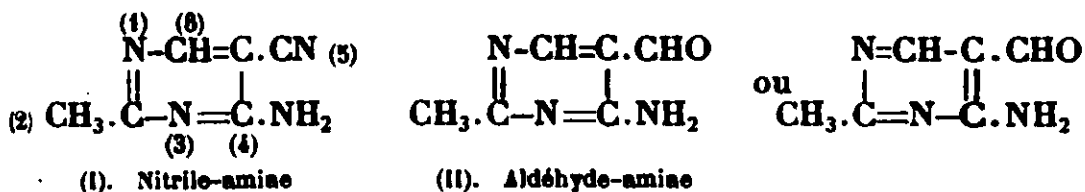
(13.7.1938.)

Il s'agit de l'obtention de l'aldéhyde II sous forme d'un complexe de nickel au cours de l'hydrogénation du nitrile correspondant I. On décrit cet aldéhyde et quelques-uns de ses dérivés. Ensuite, on s'est préoccupé des circonstances spéciales de sa formation, ce qui a conduit, d'une part, à la constatation curieuse qu'en vertu de la formation d'un complexe fort peu soluble, l'aldéhyde lui-même attaque le nickel en même temps qu'il passe à l'état d'alcool-amine ; d'autre part, on a cherché à l'obtenir systématiquement, au lieu de se l'attendre que de la formation fortuite qui a été l'origine du travail ; il suffit de mettre un sel de nickel à l'avance dans le milieu hydrogénant pour favoriser la formation du complexe.

Au cours de l'hydrogénation de la méthyl-2 amino-4 cyano-5 pyrimidine I par le nickel Raney en milieu méthylalcoolique ammoniacal, on observe presque toujours sur le nickel un dépôt rouge orangé, pratiquement insoluble dans l'eau. Cette constatation, faite avec M. Horclois aux Usines chimiques Rhône-Poulenc, m'a vivement intéressé ; nous eûmes vite fait de vérifier qu'il s'agissait d'un complexe de nickel susceptible de se dissoudre en vert dans l'acide acétique dilué chaud et que la solution refroidie abandonnait un corps cristallisé. Comme à son tour, ce corps cristallisé en milieu nickelo-ammoniacal reproduit le complexe rouge orangé, on se trouvait en mesure de poursuivre l'étude de la nouvelle substance. Par la suite, il a été reconnu qu'elle n'est autre que l'aldéhyde-amine II correspondant au nitrile-amine I (2) :

(1) Communications préliminaires, *Bull. Soc. Chim.* [5], 1933, 5, 850 ; *C. R. Ac. Sc.*, 1938, 206, 865.

(2) Certains auteurs comptent autrement, [5] étant marqué (1) et numérotent en sens inverse, de sorte que I devient la méthyl-2 amino-6 cyano-5 pyrimidine. J'ai pris la numérotation qui donne les indices les plus bas. On peut aussi changer les doubles liaisons de place, comme dans la 2^e représentation de l'aldéhyde.



La formation d'un composé de nickel au cours d'une hydrogénation méritait d'être examinée, car l'on se trouvait ici en présence d'une réaction dans laquelle ce métal ne limitait pas son rôle à une pure catalyse ; il passe lui-même en combinaison. Sur le mécanisme des réactions, je renvoie plus loin, pour décrire d'abord la préparation et quelques propriétés de l'aldéhyde.

Isolément de l'aldéhyde. — Il arrive parfois que le nickel après repos, une fois l'hydrogénation finie, soit comme recouvert d'une croûte orangée adhérente. Si on détache celle-ci, il suffit de la traiter par l'acide acétique bouillant dilué au dixième, puis de laisser refroidir le liquide filtré : le nickel englobé s'attaque peu, tandis que le corps orangé disparaît ; le filtrat laisse déposer l'aldéhyde plus ou moins coloré au sein d'une liqueur verdâtre. Mais ce cas est exceptionnel ; le plus souvent, le produit orangé est très disséminé dans le nickel et nécessite l'emploi de beaucoup d'acide acétique dilué, de sorte que la cristallisation ne s'ensuit pas au refroidissement ; il faut récupérer l'aldéhyde dissous, ce qui est d'ailleurs nécessaire aussi dans le premier cas, attendu qu'il est passablement soluble dans le milieu acétique. On prend donc le liquide acétique filtré : on le rend largement ammoniacal et on chauffe un moment presque à l'ébullition ; comme il y a dans la dissolution le nickel venant du complexe, sans compter celui que l'acide acétique chaud a dissous, le complexe se forme à nouveau ; on laisse refroidir au moins une journée et on isole le complexe par filtration et lavage avec un peu d'eau froide. On le décompose ensuite par 10 fois son poids d'acide acétique au dixième bouillant. En pratique, le composé rouge orangé est accompagné de plus ou moins d'oxyde de fer, provenant de l'alliage de Raney et éventuellement des appareils d'hydrogénation, de sorte que la dissolution acétique est difficile, ou bien, si elle a lieu, elle est suivie de l'hydrolyse de l'acétate de fer qui rend les liquides presque infiltrables. En outre, l'aldéhyde déposé dans ces conditions est plus ou moins souillé d'acétate basique de fer. Pour remédier à cet inconvénient, on chauffe 10 g. de complexe orangé dans 50 cm³ d'eau additionnés d'acide chlorhydrique concentré ; on tiédit de façon à obtenir une solution parfaite, n'ayant aucun aspect colloïdal ; il faut 12 à 13 cm³ d'acide ; on ajoute 20 cm³ d'une solution de citrate d'ammoniaque à 1/20 et 2 g. de chlorure de nickel. On obtient ainsi une solution verte tout à fait limpide ; on y ajoute 20 cm³ d'ammoniaque et on porte au bain-marie bouillant pendant une demi-heure. On laisse au repos pendant 24 heures, essore, lave à l'eau. Le fer passe à l'état de citrate non précipitable en milieu ammoniacal et se trouve éliminé. Le complexe est alors soluble sans trouble en beau vert dans l'acétique dilué au dixième bouillant ; cette solution refroidie abandonne l'aldéhyde plus ou moins

coloré en jaune. Pour l'avoir incolore, on le dissout dans 25 p. d'eau bouillante additionnée de noir ; on répète au besoin l'opération. On peut aussi se servir d'alcool méthylique ou éthylique aqueux. Les eaux-mères retiennent davantage d'aldéhyde dans le cas des alcools que dans le cas de l'eau pure ; l'aldéhyde en est récupéré en passant par le complexe du nickel.

Propriétés de l'aldéhyde $C_6H_7ON_3$. — Il cristallise avec la plus grande facilité en longues aiguilles incolores, brillantes, fusibles vers 192° , en se sublimant bien au-dessous de cette température ; il présente une odeur d'acétamide, très nette à chaud. Il se dissout bien à chaud dans les alcools méthylique et éthylique, moins bien dans l'alcool butylique, assez bien dans le chloroforme et le benzène, assez peu dans l'acétone et l'éther : par refroidissement, les solutions abandonnent le produit cristallisé.

On peut en dissoudre une partie dans 20 d'eau bouillante ; par refroidissement, une telle solution se prend presque en masse, tant les aiguilles sont feutrées. La vapeur qui s'échappe d'une solution bouillante sent nettement comme l'acétamide ; en fait l'aldéhyde est entraînable au point qu'une solution saturée à froid et distillée donne un distillat contenant plus de 1,2 g. d'aldéhyde par litre ; cette propriété empêche de mesurer la solubilité par simple évaporation à chaud ; par acidimétrie on trouve qu'une partie se dissout à 20° dans environ 400 p. d'eau. La solution saturée à 20° cristallise abondamment si on la refroidit à 0° .

L'aldéhyde-amine II est une base faible comme le laisse directement supposer sa cristallisation dans l'acide acétique étendu sans qu'elle se combine. Elle n'agit pas sur la phtaléine, ni sur le tournesol ; elle se titre vis-à-vis de l'hélianthine comme une base monovalente, mais le virage n'est pas très net. Pour 1 g., on hésite entre 7 cm³ d'acide sulfurique N (rouge assez net) et 7,5 cm³ (rouge fort), alors qu'il faudrait 7,3 cm³ :

Analyse	Trouvé	C 53,0	H 4,83	N 30,55	
		C 52,7	H 4,97	N 30,15	
	Calculé	C 52,55	H 5,11	N 30,65	

pour $C_6H_7ON_3$

SELS.

Chlorhydrate $C_6H_7ON_3, ClH + OH_2$. — La base est très soluble dans l'acide chlorhydrique. Pour avoir le chlorhydrate on dissout 1 g. de base dans 0,9 cm³ d'acide chlorhydrique étendu de 2 cm³ d'eau, en chauffant très légèrement. Par refroidissement, on récolte 0,6 g. de cristaux incolores, en aiguilles fusibles à $280-281^\circ$, avec décomposition (3). Ils contiennent une molécule d'eau qui part à 100° . Trouvé : perte à 100° , 9,9 au lieu de 9,4 0/0. Chlore (sur sel sec), trouvé : 20,26, au lieu de 20,43 0/0.

(3) Dans ce qui suit, les points de fusion ont été pris par M. Badoche, à la façon dont il procède pour les corps fondant haut, c'est-à-dire au point de fusion instantanée sur un bloc Maquenne recouvert d'une épaisse feuille d'or sondée. Ces points de fusion peuvent dépasser de 10 et 20° ceux qu'on observe après 20 secondes : les fusions sont d'ailleurs souvent ici suivies d'une décomposition rapide.

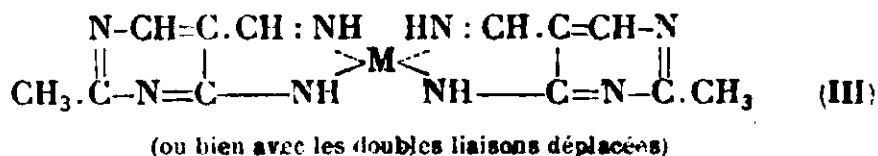
Chloroplatinate $(C_6H_7ON_3)_2PtCl_6H_2 + 2OH_2$. — Aux eaux mères du chlorhydrate on a ajouté 0,30 g. de platine sous forme de tétrachlorure. Il s'est formé aussitôt de beaux cristaux, brillants, jaune d'or, en lames légères losangiques bien formées. Ces cristaux sont plus solubles à chaud qu'à froid dans l'eau et cristallisent fort bien par refroidissement. Ils contiennent deux molécules d'eau de cristallisation qui partent en 3 heures à 100° ; perte trouvée, 5,5 0/0 au lieu de 5,0. — Pt (sur sel sec), trouvé : 28,47 au lieu de 28,53.

Chromate $(C_6H_7ON_3)_2.CrO_4H_2$. — Ayant voulu, pour analyser le chlorhydrate, titrer le chlore par le nitrate d'argent en présence de chromate, je me suis aperçu que l'opération était impossible par suite de la formation d'un chromate peu soluble. On a donc été amené à préparer celui-ci séparément. Il suffit de dissoudre 1 g. d'aldéhyde en 20 cm³ d'eau avec 0,6 cm³ d'acide chlorhydrique et d'ajouter à la liqueur chauffée sur un bain-marie 1 g. de chromate de potassium dissous en 10 g. d'eau. Il se fait rapidement des cristaux jaunes dont la quantité augmente par refroidissement. Onessore lave à l'eau, à l'alcool et à l'éther. On récolte 1,20 g. de chromate. La composition répond au chromate neutre $(C_6H_7ON_3)_2.CrO_4H_2$. Trouvé : Cr_2O_3 , 19,2; au lieu de 19,4 calculé.

Picrate $C_6H_7ON_3, C_6H_2(NO_2)_3OH$. — On dissout 1 g. d'aldéhyde dans 20 cm³ d'eau bouillante et on l'ajoute à 1,70 g. d'acide picrique également dissous dans 100 g. d'eau bouillante. Par refroidissement on récolte 2,1 g. de beaux cristaux de picrate, sans qu'il y ait à un moment quelconque le trouble laiteux qui caractérise le dipicrate de diamine $C_5H_4N_2(-CH_2.NH_2)(-NH_2)$. Ce picrate fond à 220° . C'est bien un monopicrate; en le décomposant par un excès d'acide chlorhydrique, enlevant l'acide picrique par l'éther, extrayant ensuite l'acide picrique par agitation de la solution étherée avec de l'ammoniaque et pesant le picrate d'ammonium, on a obtenu 66 0/0 de ce sel, alors que le calcul exige 67,2; cette approximation, vu les diverses manipulations, doit être considérée comme suffisante.

COMPLEXES.

On a préparé des complexes à base de nickel, de cobalt, de cuivre, ainsi qu'un sel d'argent. Les premiers répondent à la structure :



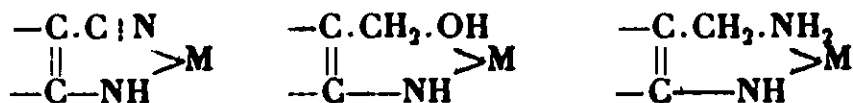
Cette structure rappelle celle que j'ai donné lors d'un travail avec Demars (4), pour les complexes de cuivre de la salicylaldimine, soit :

(4) DEMARS, *Bull. Sc. Pharmacol.*, 1922, 29, 11. — Ante, sans formule développée, *Bull. Soc. Chim.* [3], 1899, 21, 943.



à la différence près que NH remplace O. Des corps à base d'amine semblent n'avoir été mis à jour que tout dernièrement par Pfeiffer et ses collaborateurs (5) à partir de l'*o*-amino-benzaldéhyde. L'*o*-amino-aldéhyde-pyrimidine II en fournit de nouveaux exemples et il n'y a pas de raison pour que ses homologues ne se conduisent pas de même, ce que j'essaie dès maintenant.

A noter que le dérivé cyanaminé, ou méthylolaminé ou diamylé de la même pyrimidine ne donne pas de complexe. Les anneaux



cependant très semblables à celui du corps III, ne paraissent donc pas pouvoir se former. La double liaison CH:N paraît jouer un rôle spécial. (En fait, si l'on suppose deux doubles liaisons comme on l'a figuré pour la salicylaldimine, on arrive à une fermeture qui exige peu de déformations).

Sel de Nickel $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Ni}$. — On dissout 1 g. d'aldéhyde avec 1.5 fois son poids d'un sel de nickel (sulfate, chlorure, acétate), dans 25 g. d'eau en tiédissant, puis on ajoute 8-10 cm³ d'ammoniaque; on chauffe un instant jusqu'à l'ébullition et maintient ensuite au bain-marie pendant une demi-heure. La liqueur, verte, bleuie d'abord par l'ammoniaque, devient rouge, puis se remplit de longues aiguilles dont la masse augmente par refroidissement complet. Ces aiguilles sont si fines, si longues et si feutrées qu'on peut retourner le récipient sans qu'il s'en écoule une seule goutte d'eau. Le rendement est presque théorique, ce qui n'a rien de surprenant puisqu'une solution à 1/10.000 d'aldéhyde donne encore un nuage appréciable de cristaux avec un sel de nickel rendu ammoniacal; une solution à 1/1000 donne un abondant dépôt. La réaction se fait aussi à froid en quelques jours; malgré sa sensibilité dans le sens de la combinaison de l'aldéhyde, on ne saurait la conseiller pour doser le nickel; l'excès d'aldéhyde ne semble pas permettre la précipitation totale du nickel, au même titre qu'un excès de nickel permet celle de l'aldéhyde. L'analyse correspond à la formule $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Ni} \cdot 7\text{OH}_2$.

Trouvé	Perte à 100°	23,8	24,3	ONi 16,6	16,35	N 24,5
Calculé	6 OH ₂	23,75		ONi 16,42		N 24,6 pour 7 OH ₂

Une formule avec 6 mol. d'eau correspondrait moins bien. Le complexe séché à 100° a donné 21,76 et 21,72, 21,40 de ONi par calcination; en supposant qu'il reste $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Ni} + \text{OH}_2$ il faudrait 21,53 de ONi; tandis que le complexe anhydre en demanderait 22,7.

Quand on a desséché le complexe, le dosage de l'azote montre qu'il ne s'en perd pas.

Le complexe de nickel est en longs cristaux rouge orangé très

(5) *J. prakt. Chem.* [2], 1937, 149, 217 (et la suite).

fins et soyeux du pins bel aspect, insolubles dans l'eau froide, un peu solubles dans l'eau bouillante, davantage si elle est ammoniacale ; il est soluble dans l'alcool éthylique un peu aqueux, à 90°, par exemple, davantage à chaud qu'à froid et en cristallise très bien par refroidissement, toujours avec grand feutrage. Cette solubilité a été mise à profit dans les expériences relatées plus loin. L'addition d'eau précipite la solution éthylique saturée à froid.

Quand on chauffe le sel hydraté avec de l'alcool absolu il n'y a qu'une dissolution très partielle ; le sel se résout en une poudre rouge si fine qu'elle passe à travers les filtres ; en la centrifugeant, on peut la récolter. Elle correspond au complexe à une molécule d'eau (trouvé ONi, 21,80 0/0). L'acétone, l'alcool méthylique pur produisent une pulvérisation semblable qui s'explique par la fragmentation des aiguilles qui sont extrêmement fines. Aqueux, ces liquides dissolvent un peu le produit, mais moins bien que l'alcool éthylique.

Les solutions éthyliques sont d'un jaune orangé intense : une solution à 1/1000 est sensiblement aussi colorée qu'une solution de bichromate de potassium à 1/30, dont elle possède pour ainsi dire exactement la teinte.

Le complexe n'est pas détruit instantanément par l'acide acétique étendu : il se dissout d'abord en rouge orangé, mais bientôt la teinte pâlit et devient verte ; il se dépose ensuite des cristaux d'aldéhyde si la solution possède une concentration convenable. A chaud, la décomposition est presque instantanée. Les acides minéraux donnent une solution verte sans coloration rouge intermédiaire.

Sel de Cobalt $C_{12}H_{14}N_8Co$. — On opère comme avec le nickel, en partant de chlorure de cobalt II. Il y a également prise en masse au refroidissement bien que la cristallisation ne soit pas totale. On récolte de longues aiguilles de couleur rouge cuivré. A 80°, le sel prend une couleur orangée assez semblable à celle du sel de nickel. L'analyse a aussi conduit à une formule à 7 mol. d'eau, mais avec une perte plus avancée (26 0/0) à 100°. Le dosage par calcination (en supposant Co_3O_4) a donné 12,65 de Co (chiffre calculé 12,95) et le dosage d'azote 24,7 au lieu de 24,6.

Le complexe se dissout dans l'alcool aqueux en rouge brun ; dans l'acide acétique à 1/10, il donne une solution rouge brun qui se décompose en libérant l'aldéhyde et en devenant rose.

Sel de Cuivre $C_{12}H_{14}N_8Cu$. — On l'obtient comme les précédents, mais en ne mettant pas un aussi grand excès d'ammoniaque. On le fait recristalliser dans l'alcool à 50° environ, à l'ébullition : la solution brunâtre peu foncée, refroidie, se prend en un magma de fines aiguilles de couleur gris bleuté assez difficile à définir ; le liquide filtré est incolore. Ce sel calciné a donné 18,72 d'oxyde de Cu ; le calcul pour un sel à 6 OH_2 exigerait 18 0/0. En se desséchant, le sel prend une couleur plus bleutée.

L'acide acétique au 10° le dissout en donnant une solution bleu foncé qui pâlit pour prendre en l'espace d'une heure la couleur propre à l'acétate de cuivre, puis dépose l'aldéhyde ; cette réaction est presque immédiate à l'ébullition.

Sel d'argent. $(C_6H_7ON_3)_2 \cdot NO_3Ag$. — L'aldéhyde-amine traitée en solution aqueuse chaude (1 p. 50) par un excès de nitrate d'argent donne naissance à un précipité cristallisé, en petits prismes incolores, correspondant à une combinaison de 2 mol. d'aldéhyde-amine avec une de nitrate d'argent. On a vérifié avec le mélange sulfate ferreux et acide sulfurique la présence du nitrate.

Analyse. — Trouvé: Ag, 24,3, chiffre calculé.

Cette combinaison rappelle celle de certains aldéhydates d'ammoniaque, ou plus simplement encore de l'ammoniaque avec le nitrate d'argent.

Le sel d'argent est soluble dans l'acide azotique et l'ammoniaque; quand l'ammoniaque disparaît de la solution ammoniacale, des cristaux se forment à nouveau.

COMBINAISONS ALDÉHYDIQUES.

L'aldéhyde II donne aisément les dérivés habituels des aldéhydes, bien qu'il ne réduise pas le nitrate d'argent ammoniacal. En raison de leur fonction aminée, ces dérivés sont solubles dans les acides.

Oxime. $C_6H_8ON_4$. — On la prépare à la façon habituelle avec le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de sodium. Elle se précipite en cristaux très fins, incolores, extrêmement peu solubles même dans l'alcool bouillant, se volatilisant sans fondre. Elle se dissout dans l'acide chlorhydrique pour en être reprécipitée par l'ammoniaque.

Analyse	Trouvé	C 47,7	H 5,3	N 36,3
	Calculé	C 47,3	H 5,3	N 36,5

Semicarbazone. $C_7H_{10}ON_6$. — On dissout 2 g. d'aldéhyde à chaud dans 100 cm³ d'eau, avec 1,5 g. de chlorhydrate de semi-carbazide et 2 g. d'acétate de sodium. On laisse refroidir et ajoute quelques gouttes d'ammoniaque. La semicarbazone cristallise lentement. On l'essore et on la fait recristalliser dans 100 p. d'alcool à 96° bouillant. Elle se sépare en prismes parallélogrammiques souvent biseautés en hexagones, très peu solubles dans l'eau froide, plus dans l'eau bouillante, fus. à 335-336° (bloc d'or, inst., déc.).

Analyse	Trouvé	C 43,5	H 5,2	Calculé	C 43,3	H 5,16
---------	--------	--------	-------	---------	--------	--------

Les eaux-mères additionnées d'acide chlorhydrique donnent un chlorhydrate qui se sépare en très longues aiguilles peu solubles dans l'eau; l'ammoniaque précipite la semicarbazone de la solution chlorhydrique.

Hydrazone. $C_5H_8N_3(-CH:N.NH_2) = C_6H_9N_5$. — En prenant 0,5 g. d'aldéhyde dissous en 10 cm³ d'alcool et ajoutant 0,4 cm³ d'hydrate d'hydrazine à 50 0/0 on obtient par chauffage un abondant précipité jaune pâle; on peut redissoudre le tout à l'ébullition en ajoutant 25 cm³ d'alcool. Par refroidissement, on récolte la combinaison hydrazinique en cristaux jaune très pâle, fusibles à 296-297° avec

volatilisation immédiate (bloc d'or). A l'analyse : 48,0 de C 0/0 et 6,0 d'H, le calcul exigeant : C, 47,66 ; H, 5,96. Pour une aldazine ($C_5H_6N_3 \cdot CH=N$)₂, il faudrait 53,3 0/0 de carbone et 5,2 d'hydrogène. C'est donc la combinaison monohydrazinique qui se forme.

Phénylhydrazone. ($C_5H_6N_3$)[CH(OH).NH.NH.C₆H₅] = C₁₂H₁₅ON₅. — On prend 1 g. d'aldéhyde, 1 g. de phénylhydrazine et 12 cm³ d'alcool méthylique. En chauffant au bain-marie tout se dissout avec une légère coloration jaune. Par refroidissement, on récolte 1 g. de phénylhydrazone ; les eaux-mères en fournissent encore un peu, si on ajoute de l'acide acétique étendu. On la fait recristalliser dans l'alcool méthylique. Elle se présente en aiguilles fus. à 215°. Elle paraît s'être faite sans élimination d'eau.

Trouvé C 58,3

H 6,0

Calculé C 58,8

H 6,1

si on suppose C₁₂H₁₅ON₅

Action de la potasse. — Si on dissout 2 g. de base en 40 g. d'eau à chaud et ajoute 1 cm³ de lessive de soude, il se fait une coloration jaune ; en chauffant au bain-marie pendant 10 minutes, on voit apparaître un précipité jaune très ténu. Le produit récolté est extrêmement peu soluble dans l'alcool bouillant et en cristallise en petits losanges microscopiques ; de même et mieux, dans la pyridine (200 p.) à l'ébullition ; dans l'acide acétique, il se dissout davantage et en cristallise en petites aiguilles qui sont vraisemblablement un acétate. Il fond à 340°.

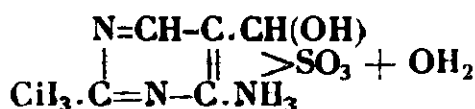
Deux dosages d'azote sur le corps cristallisé dans la pyridine ont donné 32,6 et 32,3 0/0, alors que le calcul pour C₁₂H₁₅ON₅ exige 32,8. Cette formule représente deux mol. d'aldéhyde avec perte d'une mol. d'eau et rappelle le composé jaune analogue obtenu par Friedländer et Göhring à partir de l'ortho-aminobenzaldéhyde (6) ; toutefois, je n'ai pu régénérer l'aldéhyde de mon composé, alors qu'on peut le faire avec celui de l'o-aminobenzaldéhyde.

Le composé jaune se forme aussi lorsqu'on chauffe l'aldéhyde pendant 15 minutes dans l'acide chlorhydrique concentré. L'acide jaunit nettement et la solution diluée dépose des flocons jaunes par addition d'ammoniaque. Si on prolonge l'action, la teinte fonce et le liquide ne précipite plus par l'ammoniaque. Ces essais n'ont pas été poussés plus loin.

Il existe une combinaison bien cristallisée se formant sous l'influence de l'éther acétylacétique en présence de soude ; l'azote correspond à l'union d'une molécule de chaque substance, mais la combinaison est lâche ; elle redonne le complexe de nickel aisément.

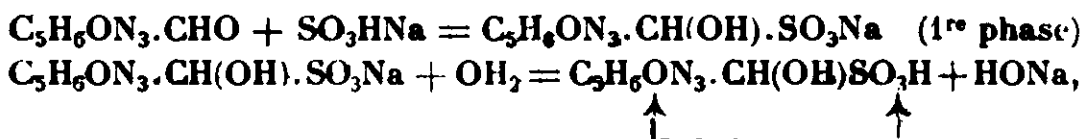
Combinaison sulfitée C₆H₅O₄N₃S. — L'aldéhyde additionné de sulfite acide de sodium (4 cm³ de solution du commerce pour 1 g.) s'y dissout avec dégagement de chaleur sensible ; au bout de quelques instants, des cristaux apparaissent et il y a prise en masse. En ajoutant 6 à 8 cm³ d'eau et chauffant au bain-marie, tout se dissout ; par refroidissement lent, on obtient une bouillie d'aiguilles à 4 paas terminées par un dôme. Ce n'est pas un dérivé sodique, mais un sel interne que l'on obtient, soit :

(6) FRIEDLÄNDER et GÖHRING, *Ber.*, 1884, 17, 456.



Analyse	Trouvé	N 17,9	S 13,4	13,25
	Calculé	N 17,7	S 13,5	pour $\text{C}_5\text{H}_6\text{ON}_3\text{S} + \text{OH}_2$

En vertu de sa formation suivant les réactions : on constate effec-

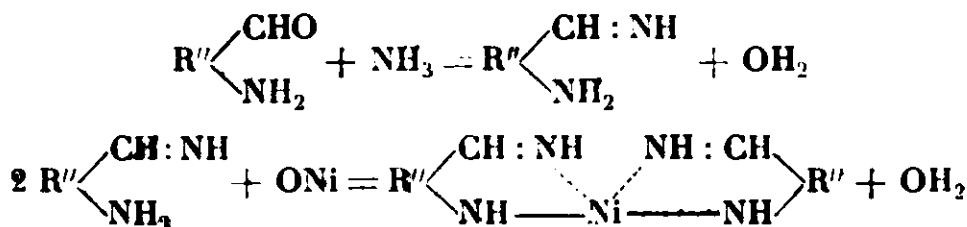


tivement que peu de sulfite additionné d'un excès d'aldéhyde prend une réaction alcaline au tournesol.

Le dérivé sulfite est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'alcool. Chauffé, il disparaît sans qu'on puisse prendre son point de fusion au bloc. A l'étuve à 100°, il se volatilise déjà tellement qu'en 3 heures 40 0/0 disparaissent. Dès 60°, il dégage l'odeur d'acétamide propre à l'aldéhyde ; ces faits empêchent la détermination de l'eau de cristallisation. Il n'y a rien d'étonnant à ce que ce dérivé donne avec facilité le complexe de nickel quand on le chauffe avec du chlorure de nickel ammoniacal.

* * *

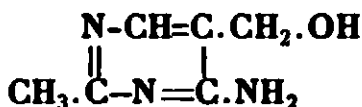
En appelant R' le résidu pyrimidique $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2$ la formation du complexe de nickel rouge orangé peut s'écrire :



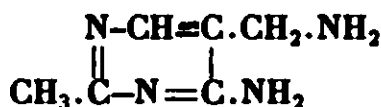
Le nickel y entre à l'état oxydé pour se combiner à l'aldimine-amine. Mais ce qui était en présence du nitrile lors de l'hydrogénation était du nickel et non de l'oxyde. En supposant qu'il se soit formé de l'aldimine $\text{R}'(\text{NH}_2)(\text{CH:NH})$ lors de l'hydrogénation du nitrile $\text{R}'(\text{NH}_2)\text{CN}$, il a donc fallu une réaction spéciale de l'aldimine vis-à-vis du nickel. D'où une première expérience : l'aldéhyde en présence de nickel et d'ammoniaque réagira-t-il ? Le résultat est très instructif. Si l'on met dans un flacon de 250 cm³ 2 g. d'aldéhyde dissous dans 200 cm³ d'eau à l'ébullition (puis refroidie rapidement) avec une bouillie de 4,5 de nickel Raney et 25 cm³ d'ammoniaque en remplissant presque le flacon et le retournant pour éviter l'intrusion de l'air qu'on pourrait accuser de former de l'oxyde de nickel, on voit après quelques instants le nickel se gonfler ; en agitant de temps à autre, on constate après 24 à 48 h. que presque tout le liquide est rempli d'une masse flottante dans laquelle le microscope laisse voir de longues aiguilles enchevêtrées,

avec ça et là des grains de nickel qui s'y trouvent comme suspendus ; il n'en reste pas au fond du flacon. Après essorage, cette masse considérable se réduit à un petit volume ; par l'alcool à 90° chaud, on en extrait le complexe qui cristallise en partie par refroidissement ; après concentration de la liqueur filtrée par distillation, on fait une nouvelle récolte ; pour épuiser la masse, il faut jusqu'à 300 cm³ d'alcool à 90° chaud lesquels se colorent fortement en orangé ; on extrait près d'un gramme de complexe. Le nickel métal se retrouve en grains après cet épuisement.

Le liquide ammoniacal séparé d'avec le mélange de complexe et de métal, concentré à un tout petit volume (et filtré à plusieurs reprises pour séparer un insoluble qui paraît provenir du nickel), reste presque incolore et fournit par évaporation finale sur l'acide sulfurique sous cloche, un résidu qui, repris par le dioxan bouillant, se dépose en cristaux fusibles au même point que l'alcool IV que l'on prépare par l'action de l'acide azoteux sur la diamine V qui est le produit que l'on cherche et obtient dans l'hydrogénation normale du nitrile I (7).



(IV) Alcool amine



(V) Diamine

L'alcool obtenu contenait 29,5 0/0 d'azote au lieu de 30,0. En outre, il a fourni exactement le même spectre ultra-violet que l'alcool issu de la réaction au nitrile (d'après M. Houpillart). L'alcool se distingue de l'aldéhyde en ce sens que son chloroplatinate ne se forme pas dans les conditions de concentration où l'aldéhyde le produit aisément ; par exemple, 0,05 g. d'aldéhyde avec 0,3 cm³ d'acide ClH N/i0 et 1 cm³ de chlorure de platine à 0,037 de Pt donne instantanément de belles lamelles du chloroplatinate décrit plus haut, tandis que l'alcool ne donne rien.

La formation de l'alcool, pour le dire en passant, prouve que lors de la diazotation de la diamine, ce qui est le procédé ordinaire de préparation du dérivé hydroxyméthylé, c'est bien le -NH₂ du groupement -CH₂NH₂ et non celui du noyau pyrimidique qui est changé en hydroxyle.

Lors de l'action de l'aldéhyde sur le métal en présence d'ammoniaque, le nickel agit comme s'il décomposait l'eau pour former, d'une part, de l'oxyde de nickel, de l'autre, de l'hydrogène. L'oxyde de nickel s'unit à l'aldéhyde transformé en imine par l'ammoniaque, tandis que l'hydrogène se fixe sur une autre partie de l'aldéhyde pour en faire un alcool. On peut naturellement dire aussi que le nickel agit sur l'amino-aldimine pour en dégager de l'hydrogène qui se fixe sur l'aldéhyde. Il y aurait peut être là quelques expériences complémentaires à exécuter ; ce que l'on peut dire, c'est

(7) Il est à peine besoin de rappeler que l'alcool et la diamina ont été décrits par les auteurs qui se sont occupés de la synthèse de la vitamine B₁.

que sans ammoniacque le nickel ne réagit pas sur l'aldéhyde. L'essentiel est d'avoir provoqué ici une hydrogénation de l'aldéhyde et une oxydation du nickel. C'est le caractère très spécial du complexe insoluble dans le milieu qui permet, en somme, l'analyse des phénomènes.

Ajoutons que l'aldéhyde en présence de nickel, fixe l'hydrogène en milieu méthylique, pour donner l'alcool; l'hydrogénation est assez lente, mais régulière. Après 5 heures, 6 g. d'aldéhyde ont fixé un litre d'hydrogène et l'on a pu extraire 4 g. de dérivé hydroxyméthylé (expérience faite par M. Horclois).

L'aldéhyde étant certainement un corps intéressant, on pouvait enfin se demander si, lors de l'hydrogénation du dérivé cyano-amlné, on ne pourrait pas l'obtenir systématiquement en plus grande quantité que cela n'avait été observé en milieu méthylalcoolique pratiquement exempt d'eau. J'ai pensé que si au lieu d'attendre que le nickel catalytique soit attaqué par l'amino-alimine, pour former le complexe (avec formation d'hydrogène), on mettait d'avance un sel de nickel dans un milieu rendu aqueux et que si l'on mettait peu de catalyseur on aurait des chances de capter l'alimine tout de suite.

L'expérience suivante a répondu à cette prévision. On a agité énergiquement dans un appareil à hydrogéner avec 1,5 g. de nickel Raney, 2 g. du cyanaminé I en suspension dans un mélange de 200 cm³ d'eau, de 25 cm³ d'alcool méthylique (pour le mouillage du dérivé cyané très peu soluble dans l'eau), de 25 cm³ d'ammoniacque à 20 0/0, après y avoir ajouté 2 g. de chlorure de nickel hexahydraté.

On a vu très rapidement le mélange se remplir de flocons orangés, et à la fin, après 4 heures d'agitation liquide et flocons formaient une véritable bouillie ne laissant séparer que peu de liquide. L'absorption fut de 1,5 à 1,6 moi. d'hydrogène, intermédiaire entre la formation de l'imine et de la diamine.

La masse fut essorée; le résidu de nickel et de complexe, lavé, traité par 20 cm³ d'acide acétique bouillant donna directement 0,84 g. d'aldéhyde; les eaux-mères additionnées d'ammoniacque (avec un peu de citrate) permirent de récupérer encore 0,45 g. de complexe, ce qui a fait un total de 1,1 g. d'aldéhyde. Le filtrat séparé du nickel et du complexe, fut évaporé (avec filtrations intercalaires) et concentré à un tout petit volume, puis évaporé sous une cloche en présence d'acide sulfurique.

Il en a cristallisé sous forme de petites boules cristallines, du chlorhydrate de diamine V que l'on a séparées par essorage avec lavage léger à l'alcool; le poids en était de 0,78 g.; les eaux-mères (contenant du chlorure de nickel) furent changées en dipicrate de la diamine qui s'est d'abord séparé sous forme huileuse, puis a cristallisé en éclatantes lamelles jaune d'or pesant 0,725 g. La quantité totale de diamine est ainsi de 0,73 g.

Le chlorhydrate précédent cristallise bien si on le dissout dans 10 p. d'alcool à 50° bouillant. On récolte de longues aiguilles fusibles à 304-305° (bloc d'or, déc.) qui représentent un monochlorhydrate monohydraté $C_6H_{10}N_4, ClH, OH_2$.

Analyse

Trouvé	Partie à 100°	S, 8	Cl 18,3	N 29,8
Calculé	OH ₂	9,26	Cl 18,4	N 29,1

La méthyl-2 amino-4 méthylal-5 pyrimidine est donc très accessible à partir du dérivé cyané. Différents auteurs ont mis en avant la formation d'aldimines $R.CH:NH$ comme termes intermédiaires entre les nitriles $R.CN$ et les amines $R.CH_2.NH_2$; l'exemple qui vient d'être exposé ne saurait apporter un meilleur appui à cette opinion.

N° 100. — Sur la dosage et la récupération du molybdène dans les aciers durs; par Raymond LAUTIE.

(13.7.1938.)

L'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorures alcalins ou alcalino-terreux permet de détruire les aciers durs servant d'anode et d'en extraire le molybdène, après oxydation à chaud par l'oxygène de l'air.

Le molybdène entre dans la composition de divers alliages et dans les aciers à coupe rapide pour en accroître soit la résistance vis-à-vis des agents chimiques, soit la dureté. Pour analyser de tels composés ou pour en récupérer les métaux coûteux, on doit les transformer en divers corps beaucoup plus réactifs. Généralement, l'attaque est faite à chaud par l'acide nitrique ou l'eau régale, opération toujours longue, donnant lieu à des dégagements de vapeurs nitreuses particulièrement gênants. Pour ces raisons, au cours de mes recherches sur la récupération du molybdène dans les « ferro », j'ai dû imaginer une méthode électrochimique remplaçant le réactif nitrique dont on connaît les multiples inconvénients.

Le composé molybdique à l'étude sert d'anode. Il est tenu par une mâchoire en platine. La cathode est en métal poli, dont la nature dépend peu de l'électrolyte et de l'anode. Il doit être inattaquable. Le nickel convient. Le bain électrolytique est une solution aqueuse d'un sel minéral, et jamais d'une base ou d'un acide. Ce n'est pas un nitrate, car le rendement électrochimique est alors mauvais parce qu'il y a une réduction cathodique jusqu'en ammoniac et parfois un dégagement anodique riche en vapeurs nitreuses nuisibles à tous les points de vue. Les sulfates sont aussi mauvais. Les chlorures alcalins et alcalino-terreux et le chlorure d'ammonium conviennent. Dans la pratique, le chlorure de sodium ou de calcium sera le plus utilisé. En se plaçant dans le cas de la conductivité optimale, les pertes énergétiques par effet Joule sont le plus souvent négligeables. Avec le chlorure de sodium, la concentration peut aller de 150 g. à 250 g. par litre d'eau. Comme il est bon pour un rendement parfait de n'avoir pas de sulfates, on utilisera de préférence de l'eau de pluie ou distillée et du chlorure de sodium pur. En pra-

tique, on se contentera souvent du sel marin. Si la densité de courant n'atteint pas l'ampère par cm^2 , aucun dégagement gazeux d'oxygène ou de chlore n'est à craindre à l'anode. Autrement dit, tout le chlore est utilisé à dissoudre l'anode, ce qui conduit à un rendement électrochimique excellent. Dans de telles conditions, les métaux de l'alliage passent à l'état de chlorures solubles ou non, *mais de valence minima*. J'ai ainsi les sels cuivreux, ferreux. Avec le molybdène, j'arrive à un mélange d'oxychlorures et de chlorures de valences trois et quatre, en partie à cause de l'oxydation par l'air. A la cathode, l'hydrogène se dégage et le cation alcalin engendre la base qui diffuse, réagit sur les chlorures et régénère l'électrolyte, ici ClNa , en libérant les hydrates, en général insolubles, des métaux de l'alliage. Donc, l'électrolyte peut servir indéfiniment. Il arrive rarement que la réaction précédente ne soit pas totale. Dans ce cas, le bain tend à devenir légèrement basique, ce qu'on supprime par l'addition exacte d'acide chlorhydrique. Souvent, l'hydrate métallique formé est colloïdal et tend à envahir tout le bac, jusqu'à atteindre la cathode où l'hydrogène risque de libérer un peu du métal. Mais ce métal est pulvérulent et ne tient pas à la cathode d'où on l'élimine commodément. De plus, il est très oxydable ; aussi dans les opérations ultérieures de grillage, il se transformera rapidement et totalement en oxyde. D'ailleurs, bien que négligeable, cette réduction peut être directement évitée par le choix de l'électrode, de l'électrolyte et surtout par l'introduction d'un diaphragme. Enfin, il est bon de noter que l'agitation favorise beaucoup l'électrolyse, surtout parce qu'elle accélère la régénération de l'électrolyte et l'homogénéité du bain.

Une fois l'alliage ainsi transformé en hydrates, la suite de l'analyse ou de la récupération de certains métaux, dépend des corps en présence et du but poursuivi.

Dans le cas restreint qui m'occupe ici, il paraît souvent plus commode d'évaporer à sec le bain électrolytique avec les hydrates insolubles, d'ajouter ensuite une quantité suffisante mais sans excès, de soude ou de potasse et de griller le précipité en le brassant énergiquement, à la température la plus basse possible. Les métaux Cr, Mo, W et V sont alors amenés à leur valence maxima et donnent des anhydrides d'acide qui forment, avec la base alcaline, des sels solubles.

Une telle oxydation par l'air est avantageuse par sa rapidité et par l'économie sur celles qui sont possibles électrochimiquement. Au point de vue industriel comme au point de vue du laboratoire, ces deux considérations sont importantes.

Le produit ainsi oxydé, après action prolongée de l'eau bouillante, est filtré et lavé. L'insoluble contient du fer, le cuivre, le nickel... La solution filtrée est additionnée d'une grande quantité de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque. Après une nouvelle filtration, la liqueur contient tout le molybdate, accompagné du chromate, du tungstate et du vanadate. La suite de l'analyse ou de la séparation se fait suivant les méthodes classiques.

Les produits insolubles des deux filtrations sont mélangés. Les métaux qu'ils contiennent peuvent être séparés sous forme de

sulfates, *tout au moins d'une façon suffisamment pratique*. Il suffit de faire agir une solution assez concentrée d'acide sulfurique, en quantité croissante. L'acide dissout les oxydes dans l'ordre des potentiels électrochimiques des métaux. Ainsi avec un mélange d'oxydes de zinc et de nickel, il se fait d'abord du sulfate de zinc, puis quand l'oxyde de zinc a été totalement dissous, du sulfate de nickel. Cette séparation est encore facilitée par le fait que l'oxyde de nickel solubilisé par l'acide est déplacé par l'oxyde de zinc solide.

Remarque. — Dans le cas où l'anode ne contient que deux métaux, comme le cuivre et le zinc, le rendement électrochimique est tel qu'il suffit souvent de connaître la perte de poids de l'anode par rapport au nombre de coulombs qui ont passé, pour avoir aussitôt la composition suffisamment approchée de l'alliage (ici le laiton).

Conclusions. — J'ai remplacé la méthode pénible d'attaque à l'acide nitrique ou à l'eau régale d'un produit métallique résistant bien aux agents chimiques, tels que les aciers, par une méthode électrochimique à la fois simple et rapide, dans des conditions de rendement et d'économie très acceptables. Elle paraît très générale et doit donc faciliter l'analyse des divers aciers, ou même permettre la récupération de certains métaux coûteux dans des conditions avantageuses.

N° 181. — Action de l'éthylate de sodium sur les halogéno-4 butène-2 oatea d'éthylo (γ -halogéno-crotonatea); par R. RAMBAUD.

(15.7.1938.)

L'addition, aux esters halogéno-crotoniques, d'une solution alcoolique d'éthylate de sodium provoque la saturation de leur liaison éthylenique par une molécule d'alcool. La réaction se limite sensiblement à cette première phase pour l'ester chloré; elle conduit, avec un rendement acceptable, à un éthoxy-chloro-butyrate éthoxylé en position 3. Elle se poursuit, par contre, dans le cas de l'ester bromé, par un enlèvement immédiat d'hydracide, lequel s'effectue avec cyclisation de la molécule organique; le produit final de l'opération constitue un éthoxy-cyclopropane-carboxylate d'éthylo : l'éthoxy-2 carboxylate-1, premier représentant décrit de la famille des alcoxy-cyclopropane-carboxylates d'alcoyle.

Ce même ester cyclique est d'ailleurs obtensible à partir de l'éthoxy-butyrate chloré, par distillation de ce dernier ester sur la potasse sèche, à chaud.

Ainsi, ni le γ -chloro, ni le γ -bromo-crotonate d'éthyle en présentent, avec l'éthylate de sodium, la réaction classique de substitution d'un radical éthoxy à l'atome d'halogène; mais la divergence apparente des réactions observées sur les deux esters tient exclusivement à une différence de la mobilité de cet atome; toutes deux peuvent s'interpréter par des mécanismes semblables.

La fermeture d'un cycle, sous l'action, à froid, des alcoolates alca-

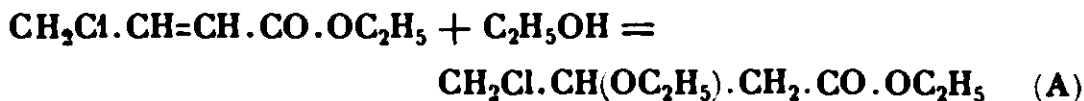
lins, n'avait, semble-t-il, pas encore été signalée dans la série du triméthylène. D'autre part, l'acide qui résulte de la saponification de l'éthoxy-cyclopropane carboxylate d'éthyle présente la curieuse propriété de se transformer, par oxydation spontanée — consécutive, sans doute à une hydratation elle-même spontanée — en acide succinique. La facilité avec laquelle le noyau éthoxy-cyclopropanique est susceptible de se rompre est donc corrélative de l'aisance avec laquelle il se ferme.

En ajoutant, dans des conditions diverses, soit une solution alcoolique de bromo-4 butène-2 oate d'éthyle ($\text{CH}_2\text{Br}.\text{CH}=\text{CH}.\text{CO}.\text{OC}_2\text{H}_5$), soit cet ester pur, à une solution alcoolique, éthéro-alcoolique, ou une suspension benzénique d'éthylate de sodium, on observe chaque fois une réaction énergique, accompagnée d'une précipitation intense de bromure alcalin. Après séparation des solides et du solvant, le résidu organique liquide se montre toujours très complexe; son fractionnement, par distillation sous pression réduite, permet l'isolement d'un seul produit défini : liquide volatil, odorant, mobile, différent de l'éthoxy-4 butène-2 oate d'éthyle, bien qu'isomère avec cette dernière substance. Des queues abondantes, d'autant plus halogénées qu'elles passent plus haut, mais de densité néanmoins toujours assez faible (ordre de 1,1 à 1,2) l'accompagnent. On n'en peut retirer, par distillation, ou cristallisation, aucune espèce chimique.

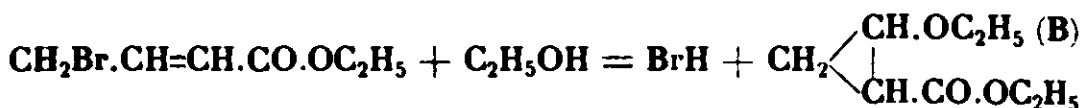
Le rendement en liquide volatil est toujours faible; il dépasse rarement 25 0/0.

En soumettant, dans des conditions analogues, le chloro-4 butène-2 oate d'éthyle ($\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}=\text{CH}.\text{CO}.\text{OC}_2\text{H}_5$) à l'action de l'éthylate de sodium, on peut effectuer des observations semblables à celles qui précèdent : brunissement intense du milieu, échauffement assez considérable et précipitation de chlorure de sodium. Le produit organique finalement retiré de l'opération fournit, par rectification, à côté de queues halogénées complexes abondantes, un seul produit défini. Mais ce dernier, qu'on obtient avec un rendement toujours inférieur à 25 0/0, n'est pas le même que celui issu du bromure; il ne lui est même pas isomère.

Nous avons indiqué, dans une publication antérieure (1) les raisons qui nous avaient conduit à envisager l'une des substances précédentes — celle provenant du chlorure — comme un produit saturé d'addition d'une molécule d'alcool à une molécule d'ester :



l'autre comme un composé homocyclique :



Nous n'avons pu, toutefois, préciser la position des radicaux

éthoxylés en A et B, ni établir formellement de lien de parenté entre les deux réactions conduisant à ces produits.

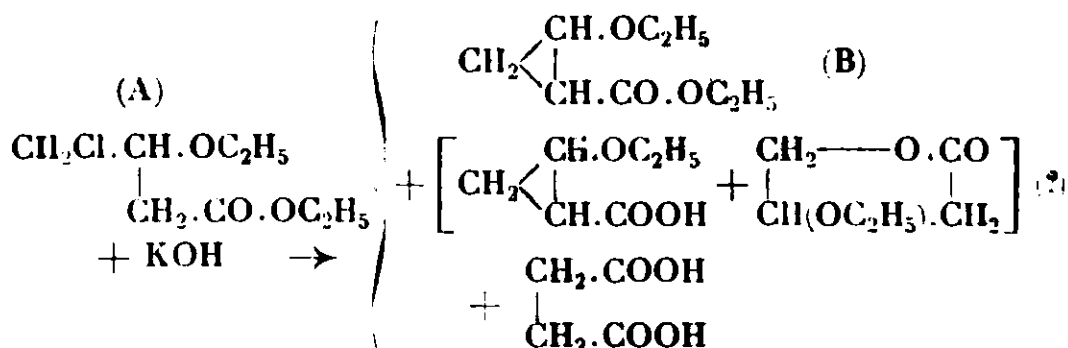
Nous sommes maintenant à même de lever cette double incertitude.

L'addition d'alcool à une liaison éthylenique, sous l'effet d'alcoo-lates alcalins, est un fait signalé par plusieurs auteurs, particulièrement dans la série des dérivés crotoniques, où elle donne naissance aux éthoxy-3 butanoates correspondants (2) (3) (4).

En présence nous-même d'une réaction de ce type, abandonnant par conséquent notre idée primitive d'un éthylate « réactif » pour celle d'un éthylate « catalyseur », nous avons, par une étude systématique, recherché les conditions les plus favorables à la naissance du produit chloré saturé fourni par la réaction A et pu ainsi accroître sensiblement le rendement de l'opération en dérivé éthoxylé pur. Non seulement nous obtenions ainsi une quantité importante d'une substance douteuse, de ce fait, l'étude ultérieure se trouvait grandement facilitée, mais encore, effectuant les rectifications sur des fractions plus volumineuses, nous étions mieux à même de réaliser celles-ci dans de bonnes conditions. C'est ainsi que nous avons pu nous assurer de la présence constante, en tête de distillation, d'une faible quantité (3 0/0 environ) de liquide odorant identique à celui auquel conduit le bromure, par la réaction B.

Ce liquide peut donc prendre naissance, bien qu'à l'état de traces, également à partir du chlorure, et l'idée s'impose aussitôt (1) qu'il doit exister une relation de filiation entre le butyrate A et le carboxylate B.

L'expérience devait confirmer pleinement cette vue. La distillation, sur poudre de potasse sèche, dans des conditions précises de pression et de température, de l'éthoxy-chloro-butyrates d'éthyle conduit effectivement à l'ester triméthylénique éthoxylé. La libération d'eau, en présence d'un excès d'alcali, à température élevée, complique un peu la réaction, par suite de la saponification partielle des produits initiaux et finaux. On isole, du résidu non volatilisé, un mélange qui semble constitué de lactone hydroxy-butyrrique et d'acide éthoxy-cyclopropane-carboxylique. On en extrait également — et c'est un fait douteux nous tirerons tout à l'heure d'importantes déductions —, une quantité notable d'acide succinique.



Le passage, sous l'action de la potasse, de la substance A à la substance B étaye singulièrement l'hypothèse de la nature cyclique de cette dernière; l'élimination d'hydracide à partir de A n'est, en

effet, possible que de deux seules manières : l'une qui ferme un cycle et que nous envisageons ci-dessus, l'autre qui crée une liaison éthyénique et qui ne peut être retenue puisque B ne possède pas de telle liaison (1).

Bien qu'il soit courant de provoquer la fermeture d'un cycle triangulaire par distillation d'halogéno-butyrate sur poudre de potasse, nous avons, à titre de vérification supplémentaire, réalisé, dans des conditions comparables aux précédentes, l'enlèvement d'hydracide au chloro-4 butanoate d'éthyle. Cette réaction, non encore tentée, nous a fourni uniquement le cyclopropane carboxylate d'éthyle sans trace de vinylacétate, par un départ d'hydrogène en 2 et non en 3 avec l'halogène terminal. En outre, accentuant le parallélisme avec la réaction précédente, un mélange de lactone γ -hydroxy-butyrique et d'acide cyclopropane carboxylique put être retiré du résidu non distillé, et ses constituants caractérisés avec certitude.

Il est, dans ces conditions, indubitable que l'éthoxy-cyclopropane-carboxylate d'éthyle (B) résultat de l'action de l'éthylate de sodium sur le chloro-4 butène-2 oate d'éthyle provient d'une cyclisation partielle du produit saturé (A) formé tout d'abord. Par voie de conséquence, celui qu'on isole à partir du bromo-4 butène-2 oate ne peut provenir que de la cyclisation quasi spontanée d'un produit intermédiaire tel que :



Une telle cyclisation, avec fermeture d'un cycle triangulaire, sous l'influence d'un alcoolate alcalin, n'est pas une réaction courante (*). Nous en signalons, peut-être le premier exemple.

Il eût été intéressant de pouvoir isoler l'éthoxy-bromure (C). Nous l'avons tenté en modérant à l'extrême l'action du catalyseur alcalin, opérant à froid, utilisant des solutions très diluées d'éthylate et de bromo-crotonate. Les résultats se montrèrent très capricieux ; la majorité de nos tentatives furent infructueuses, le brome entrant en réaction malgré toutes précautions prises. Une fois cependant il fut possible de retirer, des queues de rectification d'une opération, quelques centimètres cubes d'un liquide dont les constantes et la composition s'accordaient sensiblement avec celles qu'on peut espérer pour C.

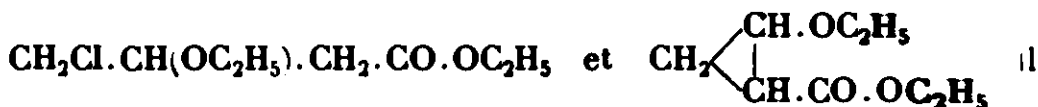
Nous avons pu vérifier, de plus, que, traitée par un excès d'éthylate de sodium, cette substance bromée donnait naissance à l'ester cyclique B. Sa sensibilité vis-à-vis de l'alcoolate suffirait à expliquer les succès fréquents auxquels on se heurte lorsqu'on cherche à l'obtenir en présence même de ce réactif.

Il ne semble pas possible, cependant, de songer à la préparer par d'autres méthodes. En particulier l'action de CaBr_2 sur le chlorure analogue ne conduit à aucune substitution sensible d'halogène.

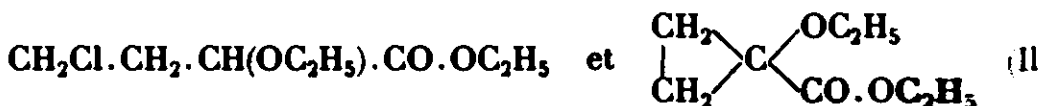
(*) Des cyclisations sous l'effet de réactifs inattendus ont été parfois constatées (fermeture d'un noyau cyclopropanique par les dérivés organomagnésiens) (5).

Nature des produits A et B.

Nous avons, dans ce qui précède, considéré les éthoxy-halogéao-butyrate et l'éthoxy-cyclopropane-carboxylate d'éthyle dérivant des halogéno-crotonates comme répondant aux formules :

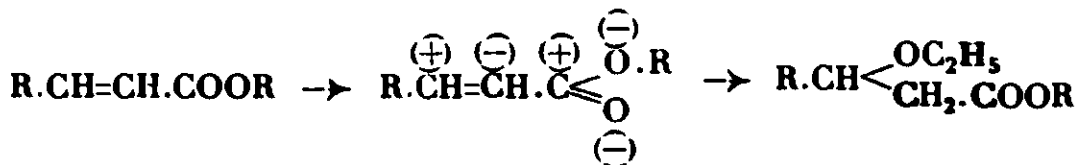


Il n'existe, à vrai dire, aucune raison *a priori* de les formuler ainsi et on pourrait tout aussi bien les écrire sous les formes isomères :

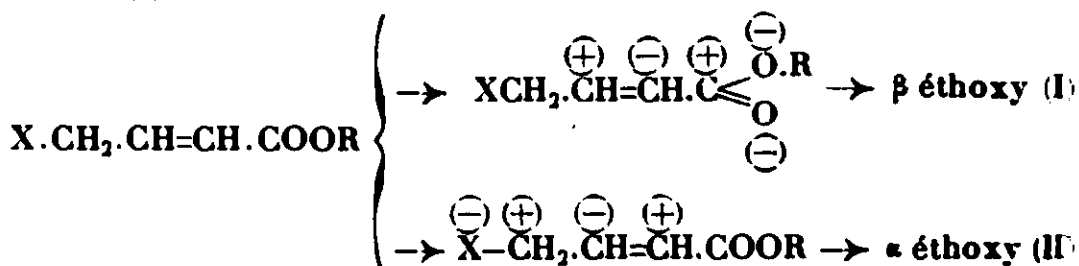


Nous rejetons cependant les formules (II) pour deux raisons.

1° L'addition d'alcool aux dérivés crotoniques a, jusqu'ici, toujours eu lieu de telle sorte qu'elle fournisse des β -éthoxy-butyrate. Cela est d'ailleurs conforme aux prévisions d'ordre ionique qu'on peut établir :



Dans le cas précis qui nous occupe, deux tels genres de prévisions pourraient, il est vrai, être faites, aboutissant à des conclusions opposées :



Mais, dans tout un ensemble de réactions utilisant les γ -halogéno-crotonates d'alcoyle, nous n'avons jamais pu mettre en évidence la moindre résonnance de la liaison éthylénique lors de la séparation effective de l'atome d'halogène (6). Il est donc très improbable que, dans le cas présent où cet atome ne joue pas un rôle personnellement actif, une telle résonnance se manifeste de préférence à la résonnance classique selon (I).

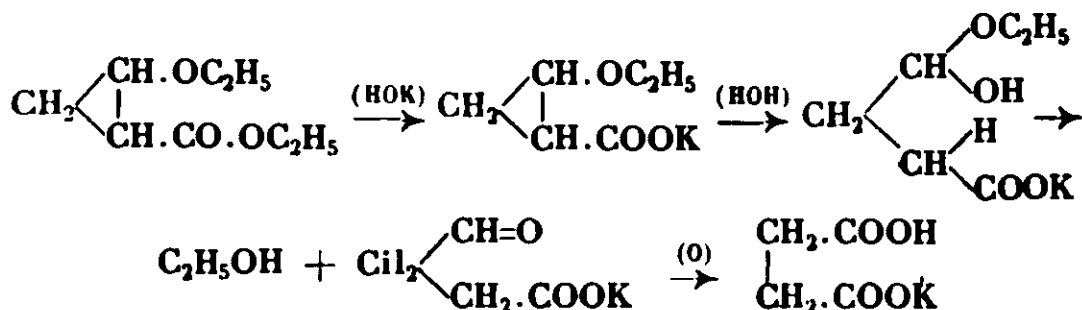
2° La formation de l'ester cyclopropanique, par distillation du butyrate chloré sur la potasse sèche, s'accompagne toujours de la naissance de quantités importantes d'acide succinique.

Il est difficile d'admettre que cet acide dérive du chloro-butyrate éthoxylé, de quelque manière qu'on écrive sa formule (type I ou II) :

il faudrait envisager une rupture du groupe éther-oxyde, une fixation d'hydrogène sur les deux tronçons, une saponification de l'halogène suivie d'une oxydation immédiate de l'alcool formé, toutes réactions, la troisième mise à part, aussi peu plausibles l'une que l'autre.

Il est également difficile d'interpréter la formation d'acide succinique à partir de l'ester cyclique, si on attribue à ce dernier la structure (II), et ce, pour des raisons analogues.

Il est aisé d'imaginer, par contre, une suite de réactions qui, à partir de l'ester cyclique écrit sous la forme (I), conduise au butane-diolique. Une saponification, une hydratation et une oxydation successives pourraient être les diverses phases de cette transformation :



Il est certain que la liaison entre les deux carbones secondaires intranucléaires constitue un point faible du noyau triangulaire; on sait d'autre part que les héli-acétals n'ont qu'une stabilité très modérée; enfin il a été reconnu que le butanaloïque pouvait très aisément s'oxyder en acide succinique, sous la seule action de l'air (7). Rien n'empêche donc d'admettre la possibilité d'une telle suite de réactions.

Plusieurs observations viennent d'ailleurs, sinon en justifier les différents points, du moins étayer l'hypothèse précédente.

1° Les liquides extraits des résidus non volatilisés de distillation du chloro-butyrate-éthoxylé sur la potasse sèche sont capables, par aération prolongée, de se transformer en une masse cristalline riche en acide succinique.

2° L'éthoxy-cyclopropane carboxylate d'éthyle, soumis à l'action de divers oxydants, mais surtout d'un mélange d'eau oxygénée et de lessive de soude, conduit à de l'acide succinique, accompagné d'acide acétique.

3° Le même ester, saponifié par les solutions alcalines, conduit à un liquide acide stable — en apparence du moins — lorsqu'on le conserve à l'abri total de l'air (en tube scellée vide par exemple). Ce liquide acide, qui possède les constantes et la composition d'un acide cyclopropane carboxylique éthoxylé :

a) est susceptible d'être immédiatement oxydé par une solution aqueuse d'anhydride chromique; il se forme de l'aldéhyde éthylique et de l'acide succinique.

b) est capable de se transformer, lorsqu'on l'aère abondamment, en un magma cristallin, avec libération d'alcool éthylique, aisément identifiable. Le magma cristallin est composé d'acide succi-

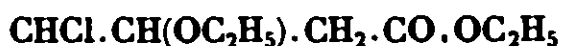
nique ; il est enrobé de produits huileux qu'un lavage à l'éther suivi d'une cristallisation dans l'alcool permettent d'éliminer totalement.

La transformation spontanée, à l'air, du liquide acide extrait par saponification de l'ester cyclique mérite d'ailleurs d'être étudiée spécialement et en détail, et nous nous attachons actuellement à en préciser le mécanisme exact.

Quoi qu'il en soit, on ne peut douter que l'acide succinique formé lors de l'attaque de l'éthoxy-chloro-butyraté d'éthyle par la potasse soit le résultat d'une transformation partielle de l'ester cyclique qui prend naissance en premier lieu, et qui constitue d'ailleurs le produit principal de l'opération. Cela entraîne, pour cet ester l'acceptation de la formule :



de préférence à tout autre et, par conséquent, la suivante :



pour représenter le produit de saturation du chloro-4 butène-2 oate d'éthyle par une molécule d'éthanol.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Les chloro-4 et bromo-4 butène-2 oates d'éthyle utilisés comme matières premières ont été préparés par des méthodes précédemment décrites (6) (8).

Signalons toutefois :

1° Une légère modification apportée à la préparation de l'épichlorhydrine, telle qu'elle est indiquée au tome III (p. 47) des *Organic Syntheses*.

Il est très possible de remplacer la soude par la potasse, laquelle, sous forme pulvérisée, est un produit industriel courant alors que la soude en poudre ne se trouve pas dans le commerce. Il est également possible de raccourcir de moitié la durée totale de l'opération en ajoutant l'alcali lentement (400 g. en une heure au lieu de 20 minutes). Un chauffage d'une heure seulement (au lieu de 4) suffit à terminer la réaction, dont le rendement atteint 85 0/0 en époxy-chloro-propane purifié (O. S. R¹. 81 0/0).

2° Que la condensation de l'épichlorhydrine avec l'acide cyanhydrique peut être aisément suivie par l'observation de l'importante contraction de volume qui l'accompagne (100 g. épichlorhydrine + 30 g. HCN occupant un volume de 125 cm³ donnent 130 g. de nitrile-alcool soit 105 cm³ seulement). Cela permet d'éviter une manipulation des flacons, toujours dangereuse étant donné leur contenu. l'observation du terme de la réaction se bornant ainsi à une simple lecture de niveau, dans un facon gradué (les biberons pyrex sont, à ce point de vue, très pratiques).

En outre, il est avantageux de commencer les distillations du produit de condensation sous pression partiellement réduite; on récupère ainsi la majorité de l'épichlorhydrine restée intacte, ce qui porte à 88 0/0 le rendement réel de la réaction en nitrile purifié (auparavant 85 0/0).

Ethoxy-3 chloro-4 butanoate d'éthyle :

On l'obtient, dans les meilleures conditions possibles, en opérant comme suit :

L'éthylate de sodium étant préparé par dissolution de 2 g. de sodium dans 50 cm³ d'alcool absolu, on le verse, après refroidissement total, dans une solution alcoolique (50 cm³) de chloro-4 butène-2 oate d'éthyle (20 g.). Il convient d'effectuer cette addition goutte à goutte (2 à 3 gouttes-seconde), en agitant énergiquement et sans arrêt.

La liqueur alcoolique fonce, s'échauffe assez fortement (50°) et se trouble. La précipitation de chlorure de sodium reste d'ailleurs faible.

On laisse les réactifs deux heures en présence, sans interrompre l'agitation, ajoute de l'eau, chasse immédiatement l'alcool à froid, par distillation sous vide (recueillir l'alcool dans la glace car il entraîne un peu de produit qu'on peut ultérieurement récupérer), extrait à l'éther le liquide trouble aqueux, sèche, distille et rectifie.

Plusieurs opérations effectuées comme ci-dessus, au total à partir de 150 g. d'ester crotonique chloré, ont donné en définitive 82 g. d'éthoxy-3 chloro-4 butanoate d'éthyle (1) :

$\bar{p}$: 108-108°3 sous 20 mm.
 d : 1,078
 n : 1,4285 à 17°5

soit un rendement moyen, en substance pure, égal à 42 0/0.

Ce produit principal est accompagné de peu de queues indistillables et de têtes odorantes, d'où l'on retire, en faible quantité, du cyclopropane carboxylate d'éthyle éthoxylé (cf. ci-dessous).

Il n'est avantageux ni d'accroître la durée d'attente avant addition d'eau, ni de la diminuer (on retrouve alors du crotonate intact), ni d'éviter l'addition d'eau avant chasse de l'alcool, ni de neutraliser le mélange hydro-alcoolique avant distillation.

Ethoxy-3 bromo-4 butanoate d'éthyle :

En conduisant les opérations de façon tout à fait analogue à celle qui vient d'être décrite ci-dessus, l'action de l'éthylate de sodium sur le bromo-4 butène 2 oate d'éthyle semble se produire de façon étroitement parallèle à celle qui conduit au chloro-4 éthoxy-3 butyrate. Cependant il est exceptionnel, lors de la rectification finale, d'isoler, à côté de têtes relativement abondantes, légères ($d \neq 1$) et volatiles ($75^\circ < \text{Eb.} : < 90^\circ$ sous 16 mm.), des queues de densité moyenne supérieure à 1,15, et de point d'ébullition dépassant 110° sous 16 mm.

De très nombreux essais ont été tentés, en modifiant les concentrations relatives des solutions alcooliques d'ester et d'éthylate, en faisant varier la rapidité de chute d'un réactif dans l'autre, en modérant l'accroissement de température provoqué par leur mélange, en diminuant la dose d'alcoolate... Les résultats ont toujours été, à peu de chose près, les mêmes.

Une seule fois, opérant avec les concentrations suivantes : ester 40 g. dans alcool 200 cm³, sodium 4 g. dans alcool 200 cm³ et ayant chassé, après une nuit de repos, l'alcool au vide sans addition d'eau, il nous fut possible d'isoler environ 20 cm³ d'un liquide, de densité moyenne 1,20, passant entre 100 et 115° sous 14 mm. Après cinq tours de rectification, 5 cm³ d'un produit halogéné, d'apparence pure, en furent retirés qui possédaient pour constantes :

E : 112-114° sous 15 mm.

d : 1,206

n : 1,453 à 19°

Un dosage d'halogène indiqua :

Subst. : 0,2914 g. AgBr : 0,2175 g. Br 0/0 calc. : 32,0. — Théor. pour $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$: 33,4 0/0.

Nous considérons donc que nous avons obtenu l'éthoxy-bromobutyrate sensiblement pur, au cours de cette opération. Les valeurs calculées et théoriques de la R. M. s'accordent d'ailleurs de façon satisfaisante, ce qui confirme nos vues :

R. M. calc. : 51,03. ; théor. 50,22.

Enfin, autre confirmation, traité à froid par de l'éthylate de sodium de concentration moyenne (1 g. Na pour 25 cm³ alcool), ce produit bromé donna immédiatement lieu à l'observation d'une réaction vive, avec brunissement, échauffement et précipitation. Après une nuit de repos, il fut possible de retirer, de la solution alcoolique, suffisamment d'éthoxy-cyclopropane carboxylate d'éthyle pour l'identifier de façon certaine, par son odeur et ses constantes.

Ethoxy-2 cyclopropane carboxylate d'éthyle :

A) Il s'en forme par action de l'éthylate de sodium sur le chloro-4 butène-2 oate d'éthyle, dans les conditions précisées précédemment. Mais le poids auquel on peut arriver par cette voie est toujours très minime.

A partir de 150 g. de chloro-crotonate, 5 g. seulement d'ester cyclique pur prennent naissance, ce qui correspond à un rendement de l'ordre de 3 0/0.

B) Il s'en forme, en quantité nettement plus considérable par action de l'éthylate de sodium sur le bromo-4 butène-2 oate d'éthyle, dans des conditions comparables aux précédentes (1).

A partir de 100 g. de bromo-crotonate, 12 g. d'ester cyclique pur ont ainsi été isolés, ce qui correspond à un rendement moyen de l'ordre de 18 0/0.

La majeure partie des produits extraits des solutions alcooliques mères constitue un liquide fluide, peu odorant, de densité voisine de 1, bouillant, sous 16 mm. entre 100 et 110°, dont nous ne sommes arrivés à tirer, par distillation, aucun produit défini.

C) Il s'en forme également, par distillation, sur KOH sèche, de l'éthoxy-3 chloro-4 butanoate d'éthyle. Il convient d'opérer comme suit :

Dans un ballon pyrex à col tubulé, d'une capacité de 250 cm³ on dispose un volume assez considérable de grosse ponce sèche, laquelle sert de support à 30 g. de potasse pulvérisée. Le col du ballon porte une ampoule à robinet où l'on dispose 20 g. d'éthoxy-butyrate chloré. Le tube à dégagement mène dans un ballon analogue, de plus petite taille, refroidi dans la glace. Une trompe fait dans l'appareil un vide partiel (45 mm.). La ponce et la potasse étant portées à 180-190° au bain d'huile, on laisse couler (durée 5 minutes environ) l'ester dans le ballon. Une réaction vive se manifeste et il distille un liquide trouble, mélange d'eau, d'ester cyclique et de produit saturé inaltéré. On continue la chauffe une dizaine de minutes après la fin de l'addition, puis soumet au plein vide de la trompe, pendant deux à trois minutes encore, le résidu solide.

Le distillat, décanté des quelques centimètres cubes d'eau qu'il contient, est séché sur Cl₂Ca, et fractionné dans le vide. Il fournit, à côté d'une importante quantité de produit butyrique intact, une fraction de tête constituée d'éthoxy-2 cyclopropane-carboxylate d'éthyle pur et un volume sensiblement égal d'une portion intermédiaire que des rectifications ultérieures pourraient résoudre en ses deux constituants.

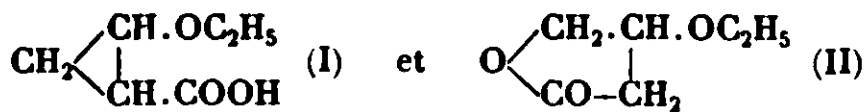
Voici un bilan d'opération :

Ester mis en œuvre : 66 g. ; récupéré : 38 g. ; utilisé : 28 g.

Ester cyclique pur : 5 g. , soit un rendement de 22 0/0.

Portion intermédiaire : 4 g.

Le résidu alcalin, non distillé, est repris par l'eau après refroidissement. Acidulé après filtration, puis extrait à l'éther, il conduit à un liquide acide, mélange d'un acide libre et d'une substance lactonique, relarguée d'ailleurs par CO₃K₂ de ses solutions aqueuses. Les faibles quantités dont on en dispose rendent difficile une identification certaine de ses constituants. Des dosages alcalimétriques permettent de supposer qu'on se trouve en présence des deux substances isomères :



(I) Acide à la phthaléine. P. M. par (OH)₂Ba à froid (virage peu net) : 141 (théor. 130).

(II) Neutre à la phthaléine. P. M. par traitement à (OH)₂Ba à chaud : 136 (théor. 130).

L'extraction à l'éther des eaux acides étant continuée au perforateur, fournit enfin une quantité abondante de cristaux peu soignables dans l'éther, identifiés comme constitués d'acide succinique sensiblement pur par leur point de fusion, leur masse moléculaire mesurée par titrage alcalimétrique, le résultat enfin d'un dosage de métal sur leur sel d'argent.

Il est à remarquer, d'ailleurs, que les fractions acides liquides donnent elles-mêmes spontanément, dans les tubes à essais où on les conserve, naissance à des cristaux d'acide succinique.

D) Rappelons que l'éthoxy-2 cyclopropane carboxylate d'éthyle prend également naissance par cyclisation, sous l'influence de l'éthylate de sodium, du bromo-4 éthoxy-3 butanoate d'éthyle (cf. page 1560).

L'éthoxy-cyclopropane carboxylate d'éthyle en provenance, de l'une ou de l'autre de ces réactions est un liquide très mobile, d'une forte odeur fruitée, dont les constantes, déjà fournies dans une publication antérieure (1), semblent toutefois osciller entre des limites étroites, selon les échantillons :

$$\begin{array}{l} 74-75,5 \text{ sous } 18 \text{ mm.} < E < 77,5-77,75 \text{ sous } 18 \text{ mm.} \\ 0,992 < d_{40} < 0,995 \\ 1,4285 < n_{D,20} < 1,4295 \end{array}$$

Il est à penser que l'ester éthoxylé :



pouvant exister sous les deux formes isomères cis et trans, nous n'avons jamais eu entre les mains que des mélanges des deux formes, en proportions variables suivant leur origine (*). Il n'y aurait guère d'espoir d'arriver à en séparer les constituants, dont les points d'ébullition doivent être extrêmement voisins.

Actions sur l'éthoxy-cyclopropane-carboxylate d'éthyle
(cf. en outre réf. 1).

De l'ozone, en solution dans CCl_4 : faible attaque. On retrouve une partie de l'ester intact à la suite du traitement par l'eau. L'eau contient une petite quantité d'acide succinique.

Des solutions aqueuses ou acétiques de CrO_3 : faible attaque ; il se forme des traces d'acide succinique.

Des solutions permanganiques aqueuses : attaque nulle ou très faible.

Des solutions fortement sodiques d'eau oxygénée : dissolution en cinq jours ; les eaux contiennent abondamment de l'acide succinique.

Saponification de l'éthoxy-cyclopropane-carboxylate d'éthyle :

L'étude de cette saponification, et surtout du produit acide auquel elle conduit, demanderait encore certaines précisions. Nous ne ferons ici qu'aborder brièvement la question.

Traité par les solutions aqueuses froides de soude, l'éthoxy-

(*) Cela serait peut-être aussi la cause de l'étalement de certaines des raies du spectre Raman de la substance.

cyclopropane-carboxylate se dissout lentement. Avec les solutions alcooliques froides, il donne en quelques heures un précipité cristallin. Des titrages montrent que la quantité d'alcali neutralisée correspond moléculairement à celle d'ester traité. Un dosage de potassium effectué sur les cristaux obtenus en milieu alcoolique concorde d'ailleurs avec l'hypothèse d'un sel type : $(C_3H_5)(OC_2H_5).COOK$:

K 0/0 théor. : 23,2 ; mes. : 23,0.

Les solutions salines résultant des saponifications, extraites à l'éther, acidulées, puis de nouveau extraites conduisent, par cette dernière extraction, à l'isolement d'un liquide acide, bouillant sous 14 mm. à 122-123°. Par rectification, un palier se précise à 122° sous 14 mm., le liquide correspondant présentant comme constantes :

$d = 1,084$; $n = 1,445$ à 18°,5.

A supposer qu'il constitue l'acide éthoxy-2 cyclopropane carboxylique, la R. M. calculée présente une exaltation assez sensible sur la valeur théorique (81,90 pour 80,90). D'autre part, un titrage direct, avec de la baryte N/10 en présence de phtaléine, donne comme valeur du P. M. une valeur un peu forte (133 pour 130 théor.). Cette valeur est meilleure (129,75) si l'on effectue un dosage en retour. Le liquide bouillant à 122° doit donc contenir une faible quantité d'un isomère lactonique de l'acide éthoxy-2 cyclopropane carboxylique.

Deux mois après, cette faible quantité s'est accrue dans des proportions considérables : le liquide ne présente presque plus le caractère acide (P. M. direct : ordre de 500) ; il neutralise cependant toujours la baryte, à condition de le laisser une heure en contact avec un excès de celle-ci (P. M. en retour : 125). Le mécanisme de cette transposition spontanée, que nous nous proposons d'étudier en détail, est, sans aucun doute, intimement lié à celui de la transformation, en acide succinique, de l'acide éthoxy-cyclopropane carboxylique ou de son ester éthylique.

L'acide, en effet, bien plus aisément que son ester, se transforme en acide succinique sous l'action des oxydants.

Il réduit les solutions aqueuses d'anhydride chromique, les solutions diluées et froides de permanganates : avec les premières on observe un notable dégagement de vapeurs d'aldéhyde. Dans tous les cas on retire des eaux d'abondants cristaux d'acide succinique.

Au bout de quelques semaines, il commence spontanément à laisser déposer des cristaux de ce même acide. Ceux-ci sont formés à la faveur d'une oxydation par l'air, car on peut observer que le liquide, séparé des cristaux :

a) se maintient intact en tube scellé où le vide de la trompe a été réalisé :

b) continue à cristalliser, mais de façon seulement partielle en tube bien bouché, mais plein d'air ;

c) prend presque totalement en masse après cinq jours d'exposition à l'air dans une capsule largement ouverte. La transformation totale de l'acide, dans ces conditions, demanderait sans doute un laps de temps de l'ordre de quelques mois.

Enfin, au cours de toutes ces oxydations spontanées, prend également naissance de l'alcool éthylique, facile à mettre en évidence et caractérisable par son para-nitro-benzoate, F. 55° (9).

Appendice : Cyclisation du chloro-4 butanoate d'éthyle sur la potasse sèche :

L'ester tombe goutte à goutte sur l'alcali, porté au bain d'huile à 180° et mélangé de grosse ponce (cf. page 1560). Le liquide trouble qui distille est séché et rectifié sous la pression atmosphérique.

On obtient ainsi un produit que ses constantes :

Eb. : 130° sous 728 mm. ; $d = 0,970$; $n = 1,416$ à 15°.

identifient avec le cyclopropane carboxylate d'éthyle (10) (11) (12) :

Eb. : 180° sous 728 mm. ; $d = 0,966$; $n = 1,421$ à 19°.

Le résidu solide, dissons dans l'eau, franchement acidulé, puis extrait à l'éther (perforateur) fournit un produit acide que ses constantes :

Eb. : 79-80° sous 12 mm. ; $d = 1,105$; $n = 1,4406$ à 15°.

pourraient faire considérer comme l'acide cyclopropane-carboxylique (10) (18) (14) (15) :

Eb. : 81°,5 sous 14 mm. ; $d_{20} = 1,104$; $n_{20} = 1,440$.

mais qu'un dosage alcalimétrique, à froid, montre cependant souillé d'une substance neutre (P. M. mes. 116 ; théor. 86). Le même dosage, à chaud, et en retour, donne par contre un résultat correct (P. M. 86).

Le fait s'explique parfaitement dans l'hypothèse d'un mélange — dont on peut calculer les proportions — d'acide cyclopropane carboxylique (73 0/0) et de butyrolactone (27 0/0). Cette dernière (Eb. : 84° sous 14 mm.) serait difficilement séparable de l'acide ; nous avons pu néanmoins vérifier sa présence en réalisant le sel d'hydrazine cristallisé F. 93° (16).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) RAMBAUD, *C. R.*, 1935, 200, 2089.
- (2) PURDIS, *J. Chem. Soc. London*, 1891, 59, 470.
- (3) PURDIS et MARSHALL, *J. Chem. Soc. London*, 1891, 59, 476.
- (4) STORRMER, *Ber.*, 1914, 47, 1792.
- (5) BRUYLANTS, *R. T. C. P. B.*, 1909, 28, 131.
- (6) RAMBAUD, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 1934, 1, 1326 et (5), 1936, 3, 134.
- (7) SPRANKLING, *J. Chem. Soc. London*, 1899, 75, 16 et HARRIES et ALBFELD, *Ber.*, 1909, 42, 162.
- (8) RAMBAUD, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 1934, 1, 1342.
- (9) BUCHNER et MEISENHEIMER, *Ber.*, 1905, 38, 624.
- (10) RAMBAUD, Rech. non publ.
- (11) KISERNER, *Chem. Zentr.*, 1901, II, 579.
- (12) PERKIN, *J. Chem. Soc. London*, 1885, 47, 817.

- (13) BRÜHL, *Ber.*, 1899, 32, 1225.
(14) PERKIN, *J. Chem. Soc. London*, 1895, 67, 117.
(15) HALLER et BENOIST, *C. R.*, 1912, 154, 1568.
(16) CARRIÈRE, *Ann. de Ch.*, (9), 1922, 132, 17.

(Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie P. C. B.,
Clermont-Ferrand.)

**N° 182. — Aminopentanepolyols; par J. BARBIERE
et J. MATTI.**

(80.7.1938.)

Les auteurs ont préparé la monobromhydrine de la pentaérythrite (P. F. 76°) et la monobromhydrine du diméthylolpropanol (P. F. 71°) en chauffant les polyols correspondants avec de l'acide bromhydrique dans des limites assez étroites de température. Ces bromhydrines, ainsi que les aminoalcools diméthylaminés correspondants n'étaient pas connus. Les aminoalcools sont cristallisés.

Dans sa thèse de Doctorat de l'Université de Paris, Y. Dunant (1), après avoir vainement essayé de préparer le dérivé monobromé de la pentaérythrite et de refaire un dérivé monochloré décrit par H. Fecht (2) qui devait lui servir de matière première pour obtenir les aminoalcools correspondants, s'exprime ainsi : « Nous considérons jusqu'ici les monohalohydrines de la pentaérythrite comme inconnues ».

Quelques dérivés aminés de la pentaérythrite ont été décrits par E. Fourneau, J. Matti et Y. Dunant (3). Nous avons cherché, à notre tour, à préparer le dérivé monobromé de la pentaérythrite : $\text{BrCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$, et nous y sommes parvenus avec des rendements qui, il est vrai, ne dépassent pas 28 0/0.

Nous avons utilisé, pour cette synthèse, l'action en tube scellé, de l'acide bromhydrique fumant sur la pentaérythrite. Cette méthode avait été utilisée par Zelinsky (4), Bincer (5) et Fourneau (3) pour préparer les dérivés di, tri et tétrabromés.

En chauffant en tube scellé pendant 15 heures, à 140°, une partie de pentaérythrite et 6 parties d'acide bromhydrique fumant ($d = 1,78 = 66$ 0/0), on obtient un mélange des dérivés di et tribromés. En abaissant la température de réaction on diminue la proportion de dérivé tribromé formé qui devient nulle au-dessous de 130°.

Nous avons réussi à séparer, dans les produits obtenus, en chauffant les tubes entre 120° et 130°, le dérivé dibromé (P. F. 110°) d'un corps de P. F. 76° que nous avons caractérisé comme étant le dérivé monobromé, bromo-3 diméthylol-2.2 propanol-1 : $\text{CH}_2\text{Br.C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$.

Le rendement maximum en dérivé monobromé a été obtenu en chauffant en tube scellé 10 heures à 120° la pentaérythrite en présence de 4 fois la quantité théorique d'acide bromhydrique fumant nécessaire à la production du dérivé monobromé.

Au-dessous de 120° le rendement en produit bromé diminué, l'estérification à 105° n'a pas lieu, et après un chauffage de 10 heures dans les mêmes conditions on récupère dans le tube la pentaérythrite qui n'a pas réagi.

A partir du dérivé monobromé nous avons préparé l'aminolcool : $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$, par action, en tube scellé, de la diméthylamine en solution benzénique.

Nous avons répété sur la pentaglycérine $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ la même méthode d'estérification par l'acide bromhydrique fumant. En chauffant, en tube scellé, 1 mol. de pentaglycérine avec 4 mol. d'acide bromhydrique, pendant 10 heures, à 110° , nous avons obtenu un produit de P. F. 70° identifié comme étant le dérivé monobromé, dont nous avons préparé le dérivé diméthylaminé.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Bromo-3 diméthylol-2.2 propanol-1.1 : $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$.

On chauffe 15 h., en tube scellé à 120° , 80 g. de pentaérythrite et 180 cm^3 d'acide bromhydrique à 68 0/0 ($d = 1,78$). Le produit de la réaction est repris par l'eau à l'ébullition, purifié par filtration sur noir animal concentré au $3/4$ au bain-marie puis refroidi à -15° . Il se dépose des cristaux de P. F. 110° (dibromopentaérythrite). Les eaux-mères sont concentrées à sec, reprises par très peu d'eau et refroidies de nouveau. On peut extraire ainsi encore de petites quantités de produit de P. F. 110° . Après plusieurs traitements de ce genre, les eaux-mères concentrées à sec sont mises sous dessiccateur. Après plusieurs jours, la masse huileuse devient pâteuse. On la fait cristalliser dans le chloroforme; après plusieurs cristallisations on obtient le bromo-3 diméthylol-2.2 propanol-1 sous la forme de belles aiguilles blanches. P. F. 76° . Rendement : 23 g.

Analyse	Trouvé	C 29,18; H 5,71; Br 39,8 et 40,2
	Calculé	C 30,1; H 5,5; Br 40,2 pour $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Br}$

P. M. : (ébullioscopie) trouvé 214 et 199, calculé 199.

Diméthylamino-3 diméthylol-2.2 propanol-1 :



Bromo-3 diméthylol-2.2 propanol-1 : 20 g. Solution benzénique de diméthylamine à 33 0/0 : 85 cm^3 .

On chauffe 15 h. à 150° en tube scellé. Les cristaux de bromhydrate de diméthylamine se déposent; on distille le benzène. Le résidu est une huile jaune qui cristallise par refroidissement. Il est traité par de la soude à 33° B et extrait au chloroforme en présence de carbonate de sodium.

L'extraît chloroformique est séché; après évaporation du chloroforme on distille le diméthylamino-3 diméthylol-2.2 propanol-1, Eb. : $178-182^{\circ}$ sous 4 mm. Par refroidissement la base cristallise. P. F. $51-52^{\circ}$.

Analyse	Trouvé	C 51,83; H 10,5; N 9,39
	Calculé	C 51,55; H 10,42; N 8,58 pour $C_8H_{11}O_2N$

Le chlorhydrate de la base est recristallisé dans l'alcool absolu additionné d'acétone. Cristaux, P. F. 125°, 5.

Analyse	Trouvé	C 41,28-41,19; H 9,14-9,13; N 6,76-6,69; Cl 17,43-17,37
	Calculé	C 42,10; H 9,02; N 7,01; Cl 17,79

Bromo-8 diméthylol-2.2 propane : $CH_2Br.C(CH_3)(CH_2OH)_2$.

Méthyl-2 méthylol-2 propanediol-1.3 : 30 g. Acide bromhydrique à 66° ($d = 1,78$) : 60 cm³.

On chauffe en tube scellé pendant 15 h. à 100°. Traitement analogue à celui du dérivé monobromé de la pentaérythrite. Le liquide repris par l'eau et purifié sur du noir animal est concentré à sec. On distille sous 15 mm. Le produit passant à 151-152° se solidifie et est cristallisé dans le benzène puis dans le chloroforme. P. F. 71°. Rendement : 14 g.

Analyse	Trouvé	C 32,6-32,54; H 6,37-6,53; Br 44,1-43,91; P. M. 197-183
	Calculé	C 32,78; H 6,01; Br 43,71; P. M. 183 pour $C_8H_{11}O_2Br$

Diméthylamino diméthylol-2.2 propane.

Bromo-8 diméthylol-2.2 propane : 17 g. Diméthylamine en solution benzénique à 23 0/0 : 90 cm³.

On chauffe pendant 15 h. en tube scellé à 140° et on traite ensuite le contenu du tube de la même façon que dans le cas de la base précédente.

Le diméthylamino diméthylol-2.2 propanol-1 bout à 128° sous 15 mm.

Le chlorhydrate est très hygroscopique.

Dosage du chloré	Trouvé	Cl 19,28 et 19,36.	Calculé	19,34 pour $C_7H_{11}NClO_2$
------------------	--------	--------------------	---------	------------------------------

L'aminoalcool diéthylaminé bout à 174° sous 2,8 mm.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) Y. DUNANT, Polyols à fonctions alcooliques primaires et amino-alcools correspondants. — Thèse de l'Université de Paris (1938).
- (2) H. FECHT, *Ber.*, 1907, 40, 3889.
- (3) E. FOURNEAU; J. MATTI, Y. DUNANT, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 5, 1155.
- (4) ZELINSKY, *Ber.*, 1918, 46, 160.
- (5) H. BINCH, K. HESS, *Ber.*, 1928, 61, 587.

(Laboratoire de Chimie thérapeutique, Institut Pasteur, Paris.)

N° 183. — Electrolyse des chlorures de magnésium hexahydratés et hexaalcooliques dans le méthanol et l'éthanol; par M^u M. L. QUINET.

(1.8.1938.)

L'électrolyse des solutions de chlorure de magnésium anhydre dans le méthanol et l'éthanol a permis de mettre en évidence la formation d'alcooxychlorure de magnésium et de préparer l'éthanoxy-chlorure de magnésium $\text{Cl}_2\text{Mg}, 3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Mg}$, analogue aux oxy-chlorures hydratés.

L'électrolyse des solutions de chlorure de magnésium hexahydraté dans les mêmes alcools a montré que l'ion $\text{Mg}, 6\text{H}_2\text{O}$ est transporté à la cathode où il ne se produit jamais d'alcooxychlorure, mais des réactions secondaires donnant finalement de l'hydroxyde de magnésium et de l'eau. L'oxydation produite à l'anode d'argent conduit à penser que l'eau libérée est ensuite électrolysée.

Ce travail avait pour but de contrôler les résultats déjà trouvés par voie chimique (1), de vérifier si les complexes de magnésium existaient en solution et d'amorcer des recherches plus générales sur l'électrolyse dans les milieux autres que l'eau (*).

Ces recherches se sont poursuivies parallèlement à celles faites par François Olmer au même laboratoire et les résultats obtenus par chacun de nous ont simplifié à chaque instant le travail de l'autre; c'est un essai de travail d'équipe.

Conditions expérimentales. — La conductibilité de ces solutions étant faibles (2), nous avons utilisé 80 accumulateurs, dont les groupements pouvaient nous donner jusqu'à 160 volts. Nous avons essayé un grand nombre d'appareils; les difficultés venaient de l'hygroscopicité de ces solutions, de la volatilité du solvant, augmentée de la chaleur produite par les réactions secondaires et de la nécessité d'avoir des diaphragmes dans certains cas (**).

Nous avons essayé beaucoup d'électrodes; les plus commodes semblent être le platine pour la cathode, l'argent pour l'anode.

Nous avons toujours mesuré la concentration des solutions, qui est toujours donnée en grammes de chlorure anhydre dans 100 g. de solution, le temps, la quantité d'électricité passée à l'aide d'un coulombomètre à soude étendue, et l'hydrogène dégagé à la cathode.

Le liquide a été maintenu à $20^\circ \pm 2^\circ$, température à laquelle nous avons préparé les complexes en milieu alcoolique (i).

Les indications de l'ampèremètre et du voltmètre étaient notées à des intervalles de temps réguliers et nous calculions approxi-

(*) Nous n'avons trouvé comme travail antérieur sur ce sujet qu'une partie de la thèse de Guillermet (3) qui n'a étudié qu'une seule concentration du chlorure anhydre et un seul solvant, le méthanol, et n'a pas étudié l'électrolyse du chlorure hydraté.

(**) Je remercie à ce sujet François Olmer, dont l'habileté dans le travail du verre m'a beaucoup aidée.

mativement dans chaque appareil les densités de courant anodique et cathodique.

Les réactions secondaires qui se produisent avec le temps sont importantes, nous le verrons; aussi avons-nous fait 2 séries d'expériences : les unes avec un temps court (30 minutes) et une intensité suffisante pour avoir de 70 à 100 mg. de magnésium à analyser, les autres, pendant 24 heures et une intensité beaucoup plus faible, ne dépassant pas parfois 5 milliampères.

Enfin, dans chaque expérience, nous avons utilisé deux concentrations, l'une faible, 1 à 2 0/0 environ, l'autre au voisinage de la saturation, et en tout cas, quand c'est possible, de part et d'autre de la concentration correspondant au maximum de conductibilité signalé par François Olmer (2). Il est intéressant de noter que la concentration trouvée par cet auteur pour le maximum de conductibilité du chlorure anhydre dans le méthanol correspond à la concentration limite trouvée antérieurement par voie chimique pour la formation et la stabilité du méthanoxychlorure (1) et que la concentration correspondant au maximum de conductibilité dans l'eau est la même que celle trouvée par Chassevent (4) pour la formation et la stabilité de l'oxychlorure de magnésium hydraté.

RÉSULTATS OBTENUS AVEC LE CHLORURE DE MAGNÉSIUM ANHYDRE.

A) Dans le méthanol.

a) *Electrolyse rapide — 30 minutes.* — En solution étendue, on obtient, dès le début dans le compartiment cathodique, des flocons blancs qui ne restent pas attachés à la cathode, quelle que soit la densité du courant. L'analyse par la méthode des restes donne $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Mg}$, amorphe au microscope polarisant, et la solution n'est pas basique. Ce méthanolate est donc complètement insoluble. Le dégagement d'hydrogène cathodique est le même que celui du coulombomètre et correspond bien au poids de chlore fixé par l'anode d'argent.

En solution concentrée (plus concentrée que pour le maximum de conductibilité), la solution reste limpide et ne donne aucun dépôt à la cathode; la solution est basique et la mesure de la basicité donne bien le poids de magnésium correspondant au coulombomètre.

La solution limpide obtenue et gardée à l'abri de l'humidité se trouble peu à peu, et donne, après 24 heures, un dépôt de même méthanolate $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Mg}$ que dans les solutions étendues.

Ces résultats correspondent à ceux que nous avons déjà indiqués (1) : formation en solution concentrée du méthanoxychlorure soluble, puis alcoololyse de ce sel et précipitation du méthanolate amorphe.

b) *Electrolyse lente — 24 heures.* — En solution étendue, les résultats sont identiques à ceux du cas précédent : tout le magnésium se trouve à l'état de méthanolate amorphe insoluble.

En solution concentrée, la solution, d'abord limpide pendant

quelques heures, se trouble et, après 24 heures, la solution filtrée est encore basique, car l'alcoolyse du méthanoxychlorure n'est pas complète.

B) Chlorure de magnésium anhydre dans l'éthanol.

Le chlorure de magnésium est bien moins soluble dans l'éthanol que dans le méthanol (coefficient de solubilité 6,3 0/0 à 25°). Nous avons employé des solutions à 1 0/0 et à 5,5 0/0.

Les résultats sont identiques à ceux obtenus avec le méthanol ce qui nous a permis d'obtenir deux composés nouveaux dont nous avons soupçonné l'existence dans nos recherches antérieures.

Par électrolyse rapide en solution étendue, on a un précipité immédiat que l'on peut laver à l'alcool bien anhydre, pour le débarrasser du liquide qui contient le chlorure. La méthode des restes lui donne la formule de l'éthanolate de magnésium $(C_2H_5O)_2Mg$.

En solution concentrée, on obtient un dépôt adhérent à la cathode, en cristaux biréfringents. L'analyse (par Cl, Mg et alcool) donne la formule $Cl_2Mg, 3(C_2H_5O)_2Mg$ sans molécules d'alcool; c'est l'éthanoxychlorure dont nous avons déjà donné arbitrairement la formule par analogie avec le méthanoxychlorure de magnésium (5) mais qui n'avait pu être obtenu non mélangé d'éthanolate. La solution, filtrée, est basique et laisse déposer lentement de l'éthanolate, analysé par la méthode des restes.

Par électrolyse lente en solution concentrée, on obtient un précipité de composition variable avec le temps, contenant un mélange d'éthanoxychlorure et d'éthanolate, provenant de l'alcoolyse partielle du premier de ces corps.

En résumé, l'électrolyse des chlorures anhydres avec anode d'argent dans les alcools ne donne lieu à aucune anomalie électrolytique; elle donne toujours, comme réaction principale et correspondant exactement au nombre de coulombs passée :



le chlore se combinant à l'argent.



l'alcoolate obtenu est amorphe dans les solutions étendues et précipite immédiatement; dans les solutions concentrées, il y a immédiatement formation d'alcooxychlorure, soluble dans le cas du méthanol, peu soluble dans le cas de l'éthanol; tous les deux sont lentement décomposés par l'alcool en alcoolate insoluble.

II. RÉSULTATS OBTENUS AVEC LE CHLORURE DE MAGNÉSIUM HYDRATÉ.

Ces solutions sont plus conductrices que les précédentes; on peut donc employer les électrolyseurs à diaphragmes, ce qui per-

mettra de connaître la place de l'eau de constitution dans le complexe par analyse des compartiments anodique et cathodique.

Comme diaphragme, nous avons employé soit le verre fritté très fin, soit la cellophane, après nous être assurés qu'elle n'était pas attaquée par les alcools. Avec la cellophane, la résistance, d'abord faible, augmente très rapidement, passe par un maximum, décroît lentement et ne se stabilise qu'au bout d'un temps assez long, de sorte que les mesures électrolytiques quantitatives sont très difficiles.

Comme liquides conducteurs dans les deux compartiments extrêmes, nous avons employé dans les premières mesures qualitatives :

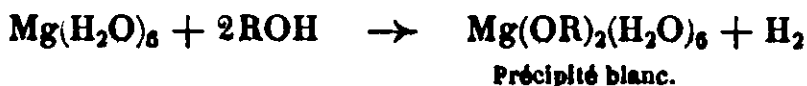
- a) les solutions à 2 0/0 d'hydroxyquinoléine dans les alcools;
- b) les solutions d'iodure de potassium dans les alcools;
- c) les solutions de chlorure et de sulfate de potassium dans les alcools;
- d) la solution à 5 0/0 de sulfate de méthyle ou d'éthyle dans les alcools;
- e) les solutions de chlorure de cobalt anhydre dans les alcools.

Les réactions secondaires qui se produisent dans ces électrolyses sont nombreuses et simultanées, et les résultats, au début, nous ont paru bien compliqués. Voici l'interprétation que nous donnons actuellement des phénomènes; elle paraît un peu osée, mais elle permet d'expliquer les phénomènes que nous avons observés :

- α) La réaction principale de l'électrolyse serait :



- β) L'ion complexe déchargé attaquerait l'alcool :



- δ) Ce précipité se décomposerait peu à peu avec un grand dégagement de chaleur :



et ce n'est ainsi que, peu à peu, l'eau combinée entrerait en solution dans l'alcool.

γ) Cette eau en solution alcoolique serait électrolysée (*) en même temps que l'anode d'argent est attaquée par le chlore pour former du chlorure d'argent insoluble, l'oxygène anodique oxyde l'alcool pour donner un acide, puis un sel d'argent en solution.

Voici quelques faits observés qui s'expliquent à l'aide de ces hypothèses :

1° Nous avons observé que le benzène, ainsi que l'acétone, sont complètement miscibles à l'alcool anhydre contenant du chlorure

(*) Une hypothèse analogue a été faite par Doumer (6).

de magnésium anhydre, mais, dès qu'on y ajoute une goutte d'eau, il y a un trouble dans la solution.

Or, en mettant des solutions de chlorure anhydre dans les 2 compartiments extérieurs, et une solution de chlorure hydraté dans le compartiment médian, le benzène et l'acétone n'ont jamais, après l'électrolyse, donné de trouble dans le compartiment anodique et en ont toujours donné dans le compartiment cathodique.

2° La quantité de chaleur dégagée dans l'électrolyse n'est pas répartie également dans tout l'appareil; elle se produit presque uniquement dans le compartiment cathodique.

3° Si l'on met une solution de chlorure de cobalt anhydre, même très étendue, dans le compartiment cathodique, ce n'est qu'après un temps suffisamment long que l'on voit apparaître la couleur rose des ions hydratés de cobalt; l'eau libre n'est donc pas libérée immédiatement (*).

4° Si l'on électrolyse sans diaphragme, le volume d'hydrogène dégagé à la cathode est *un peu inférieur* à celui du coulombomètre, et l'on trouve sur la cathode des faibles quantités d'argent, dues à une électrolyse supplémentaire du sel d'argent soluble formé à l'anode. Si l'on électrolyse avec diaphragme en cellophane, le diaphragme séparant le compartiment central du compartiment anodique se recouvre d'un peu de chlorure d'argent provenant de la rencontre des ions Cl et des ions argent. C'est ce dépôt qui augmente si rapidement la résistance.

Dans certain cas, nous avons observé au début de l'électrolyse un noircissement de l'anode d'argent, dû à l'oxyde d'argent qui était attaqué peu à peu par l'acide formé par oxydation de l'alcool.

La formation de l'acide à l'anode par oxydation de l'alcool doit être précédée d'une formation d'aldéhyde; nous avons pu le déceler qualitativement plusieurs fois.

Enfin, en employant une anode en mercure, nous avons observé la formation de l'oxyde mercurieux, se transformant peu à peu avec la solution de chlorure, en oxychlorure de mercure jaune brun.

5° Nous n'avons pas encore pu mettre en évidence, par voie chimique, le transport de l'alcool avec l'ion magnésium, qui serait analogue au transport de l'eau dans le cas du chlorure hydraté.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) QUINET M.-L., *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 1823.
- (2) OLMER F., *Bull. Soc. Chim.* (5), 1938, 5, 1178.
- (3) GUILLERMET E., Thèse Lyon, 1935.
- (4) CHASSEVENT L., XIV^e Congrès Chimie industrielle, 1934.
- (5) QUINET M.-L., Thèse, Paris, 1937.
- (6) DOUMER E., *Bull. Soc. Chim.* (4), 1925, 37, 819.

[Faculté libre des Sciences de Paris.

Laboratoire de Chimie générale (professeur L.-J. Olmer)].

(*) Nous avons vérifié que l'ion complexe $Mg(H_2O)_6^{2+}$ ne rosit pas le chlorure de cobalt anhydre.

**N° 184. — Anesthésiques locaux dérivés
des acides benzoylbenzoïques;
par B. SAMDAHL et TOR CHRISTIANSEN.**

(18.8.1938.)

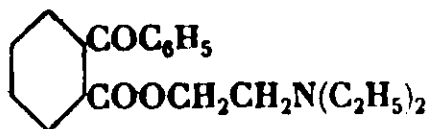
En vue de rechercher l'influence sur l'action anesthésique locale du groupement benzoyle on a introduit ce groupement dans de différentes positions dans l'ester benzoïque du β -diéthylaminoéthanol. On décrit la préparation et les propriétés des chlorhydrates des esters ortho-, méta- et parabenzoylbenzoïques du β -diéthylaminoéthanol. De l'ester ortho-benzoylbenzoïque on a obtenu tant la forme cétonique que la forme oxylactonique.

Il ressort des essais physiologiques que l'ester parabenzoylbenzoïque est inactif, et que les esters méta- et ortho-benzoylbenzoïques, la forme cétonique de ce dernier, sont très peu actifs. L'ester ortho-benzoylbenzoïque oxylactonique a une action anesthésique comparable à celle de la cocaïne, mais il est plus toxique.

On sait que la plupart des anesthésiques locaux les plus ordinairement employés (cocaïne, stovaine, novocaïne, anesthésine, etc.), possèdent tous le groupement benzoyle ou ce groupement aminosubstitué. Partant de ce fait, il nous a intéressé de rechercher si l'introduction supplémentaire d'un groupement benzoyle pourrait augmenter l'effet anesthésique.

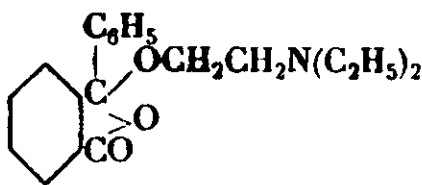
Comme point de départ nous avons choisi le chlorhydrate de l'ester benzoïque du β -diéthylaminoéthanol, produit pourvu d'un pouvoir anesthésique très faible. Dans ce corps on peut introduire le nouveau groupement benzoyle dans les positions ortho-, méta et para, et par conséquent on a l'occasion d'essayer aussi l'influence éventuelle de la position sur l'action anesthésique. En outre, l'acide o-benzoylbenzoïque jouit, en qualité d'acide γ -cétonique, de la propriété de donner deux séries d'esters : les esters normaux ou esters cétoniques et les pseudo-esters ou esters oxylactoniques.

Ici on a donc la possibilité d'obtenir et de comparer physiologiquement les deux corps suivants :



(I)

Ester normal ou ester cétonique.



(II)

Pseudo-ester ou ester oxylactonique.

Les deux formes des dérivés de l'acide o-benzoylbenzoïque ont été beaucoup discutées dans la littérature. Déjà Haller et Guyot (1) ont mentionné le tautomérisme du chlorure de l'acide o-benzoylbenzoïque en disant p. ex. : « Le tautomérisme du chlorure de l'acide benzoylbenzoïque se trouve donc nettement établi puisque,

d'une part, traité par le benzène, il donne de la diphenylphtalide, et que d'autre part, traité par l'ammoniaque il donne une amide transformable en *o*-amidobenzophénone par l'hypobromite de soude. » Ces auteurs ont préparé l'ester méthylique de l'acide *o*-benzoylbenzoïque par cinq voies différentes — action de l'alcool sur le chlorure d'acide incluse — mais ils n'ont obtenu que le même produit par toutes les méthodes.

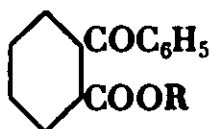
H. Meyer (2) a réussi à préparer deux esters méthyliques isomères, correspondants à la forme cétonique et à la forme oxylactonique de l'acide *o*-benzoylbenzoïque. Nous y revenons plus loin.

A l'autre côté, H. C. Martin (3) a répété la préparation du chlorure de l'acide *o*-benzoylbenzoïque suivant la méthode de Haller et Guyot et aussi d'après la méthode de Meyer, mais les produits obtenus par les deux méthodes, se montrant identiques, l'auteur n'a trouvé aucune nécessité de deux formules tautomères pour l'acide *o*-benzoylbenzoïque.

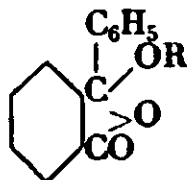
T. C. Me. Mullen (4) a essayé les méthodes de Meyer pour la préparation des deux formes de l'ester méthylique de l'acide *o*-benzoylbenzoïque sans toutefois obtenir que le même produit dans tous les cas. Les résultats de Meyer ont cependant été confirmés, entre autres par Hantsch et Schwiete (5) et par K. v. Auwers et A. Heinze (6),

Nous, de notre part, avons obtenu deux formes de notre ester *o*-benzoylbenzoïque. Nous en reparlerons plus loin.

Revenons aux travaux de Meyer : Par voies chimiques et physico-chimiques cet auteur et ses collaborateurs ont établi pour ces esters les formules suivantes :



Esters cétoniques.



Esters oxylactoniques.

(Pour les détails voir G. Egerer et H. Meyer (7) ainsi que les travaux de Meyer déjà cités.) Meyer a obtenu les esters cétoniques par estérification directe en présence de l'acide sulfurique, par action du sel d'argent sur l'alcoylhalogénure et par action de l'alcool sur le chlorure d'acide dans les cas où ce dernier a été préparé au moyen de pentachlorure de phosphore. Si, par contre, il a préparé le chlorure d'acide au moyen de trichlorure de phosphore ou bien de chlorure de thionyle il a toujours obtenu les esters oxylactoniques. Il a aussi réussi à transformer les derniers en esters cétoniques par chauffage avec l'alcool en excès en présence d'un peu de chlorure de thionyle ou d'acide chlorhydrique. Les deux formes de ces esters se distinguent par leurs points de fusion. Il y a aussi une autre différence caractéristique : Les esters oxylactoniques se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré en donnant immédiatement une coloration jaune, très intense. Les esters cétoniques ne donnent aucune coloration immédiate avec l'acide sulfurique, la coloration jaune ne se produit que peu à peu dans les

heures suivantes. Selon Meyer ce fait est probablement dû à la saponification beaucoup plus rapide des esters oxylactoniques par l'acide sulfurique, que celle des esters cétoniques. (L'acide *o*-benzoylbenzoïque se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec coloration jaune intense.)

Comme nous l'avons déjà mentionné nous avons obtenu deux esters différents de l'acide *o*-benzoylbenzoïque avec le β -diéthyl-aminoéthanol et ces deux produits ont été obtenus par action de l'alcool en question sur le chlorure d'acide préparé au moyen de chlorure de thionyle. A partir d'un chlorure d'acide qui avait été abandonné au repos pendant environ trois semaines avant l'emploi, nous avons une fois obtenu un ester dont le chlorhydrate fond très nettement à 137-138°. Ce composé ne donne aucune coloration immédiate avec l'acide sulfurique concentré. Partant d'un chlorure d'acide fraîchement préparé nous avons obtenu un ester dont le chlorhydrate, malgré les différentes purifications et cristallisations que nous ayons effectuées, ne montre pas de point de fusion défini. Sans compter les points de fusion, ce dernier produit se distingue nettement du premier par la coloration jaune intense qu'il donne immédiatement avec l'acide sulfurique concentré. En outre il est sensiblement plus soluble dans le benzène bouillant. Ajoutons encore que l'action anesthésique est beaucoup plus forte que celle du premier produit. Il s'agit donc de deux isomères ou tautomères (l'analyse a montré les mêmes résultats pour les deux corps) et il nous parût tout indiqué, en admettant l'analogie avec les produits de Meyer, d'attribuer au premier produit la forme cétonique (voir formule I plus haut) et au dernier, qui se colore avec l'acide sulfurique, la forme oxylactonique (formule II). Faute de point de fusion défini de ce dernier produit on ne peut pas dire avec certitude s'il est l'ester oxylactonique pur ou s'il s'agit d'un mélange des deux isomères. Il nous paraît le plus vraisemblable qu'il s'agit d'un mélange, avec l'ester oxylactonique en prédominance, mais par cristallisations fractionnées dans le benzène nous n'avons jamais obtenu que le même produit dans toutes les fractions.

Pour préparer une nouvelle quantité de l'ester cétonique nous avons opéré aussi bien exactement dans les mêmes conditions que la première fois, qu'en changeant celles-ci, sans toutefois n'obtenir que l'ester oxylactonique. Meyer lui-même a d'ailleurs écrit qu'il a très souvent préparé les deux esters méthyliques isomères et *presque* toujours obtenu le produit cherché. Nous avons aussi essayé d'estérifier notre aminoalcool directement avec l'acide mais sans résultat positif. Partant du chlorure d'acide préparé au moyen de pentachlorure de phosphore nous n'avons obtenu qu'une petite quantité de l'ester cétonique moins pur. Nous avons réussi une fois à obtenir un peu de chlorhydrate de l'ester cétonique en versant dans le benzène sec une solution de chlorhydrate de l'ester oxylactonique dans le chloroforme. Après quelques jours de repos il s'était développé de beaux cristaux dans le mélange. Ces cristaux recristallisés ont montré le point de fusion de 135-136°. Ils n'ont presque pas donné de coloration avec l'acide sulfurique.

Nous n'avons pu constater aucun changement des propriétés de chlorhydrate de l'ester oxylactonique récupéré de l'eau-mère benzoïque après la séparation du produit cétonique. En outre, nous avons essayé, suivant les indications de Meyer, d'obtenir la transformation de l'ester oxylactonique en ester cétonique par chauffage plus ou moins prolongé de ce premier avec un peu de chlorure de thionyle ou un peu d'acide sulfurique, avec et sans présence d'un excès de l'alcool en question mais ces procédés n'ont jamais donné la transformation cherchée. Enfin nous avons soumis l'ester oxylactonique à l'action des radiations ultra-violettes mais ces essais non plus n'ont pas abouti à la transformation désirée. Les essais en vue d'obtenir ces deux isomères purs seront poursuivis.

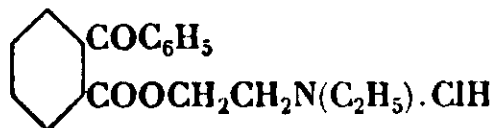
Quant aux esters des acides méta- et para-benzoylbenzoïques on n'en trouve jamais signalé plusieurs formes et nous n'avons obtenu qu'une seule forme de ces esters. Toutes les estérifications ont été effectuées par action de l'aminoalcool aux chlorures d'acide en milieu benzénique. Les chlorhydrates ont tous été obtenus à l'état cristallin. Les bases libres (esters) n'ont été isolées qu'à l'état huileux. Pour la suite de ce travail nous sommes en train de préparer les dérivés aminés des composés précédemment mentionnés.

La mesure de l'action anesthésique locale a été effectuée par la méthode de Régnier, utilisant le réflexe cornéo-palpébral du lapin. Il ressort des essais par cette méthode que l'ester benzoïque du β -diéthylaminoéthanol ainsi que l'ester para-benzoylbenzoïque du même alcool sont inactifs, les esters de l'acide méta- et de l'acide ortho-benzoylbenzoïque, forme cétonique, sont très peu actifs. L'ester oxylactonique de l'acide ortho a une action anesthésique comparable à celle de la cocaïne, mais il est beaucoup plus toxique et beaucoup moins bien supporté. Il est intéressant de noter la grande différence entre les deux tautomères au point de vue de l'action anesthésique.

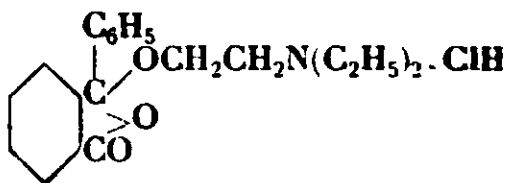
Nous adressons nos remerciements à M. Fourneau qui a eu la bienveillance de mettre son laboratoire à la disposition pour ces essais physiologiques et aussi à M. Rovet qui a bien voulu les effectuer.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Chlorhydrate de l'ester o-benzoylbenzoïque du β -diéthylaminoéthanol : $C_{20}H_{24}O_3NCl$.



Forme cétonique.



Forme oxylactonique.

Partant de l'anhydride phtalique, le benzène et le chlorure d'aluminium nous avons préparé l'acide o-benzoylbenzoïque (F. 126-127°) en utilisant le mode opératoire indiqué par Rubidge et

Qua (8). La transformation de cet acide en chlorure d'acide a été effectuée suivant la méthode de Meyer (*loc. cit.*) : On dissout l'acide bien sec dans le chlorure de thionyle en excès, puis on chasse l'excès de ce dernier au moyen d'un courant d'air sec à la température de 40-50°. On dissout le résidu dans l'éther sec et après filtration on abandonne la solution étherée à l'évaporation lente dans un dessiccateur. Finalement on sèche le produit dans le vide. En général nous avons obtenu le chlorure d'acide à l'état huileux. (Cl 0/0, trouvé : 14,50, calculé : 14,47.) Une fois nous l'avons obtenu sous forme d'aiguilles F. 44-47°.

Le chlorhydrate de l'ester oxylactonique a été préparé de la façon suivante : Une mol. (14 g.) de chlorure d'acide est dissoute dans environ 20 cm³ de benzène sec, puis additionnée de deux mol. de β -diéthylaminoéthanol, un léger excès de ce dernier en plus (13,4 g.). Le mélange est chauffé au réfrigérant à reflux au bain-marie pendant 20 minutes. Après refroidissement complet le chlorhydrate du diéthylaminoéthanol formé (obtenu en quantité théorique) est essoré et lavé au benzène. Le filtrat contenant le produit cherché est évaporé à sec dans le vide, puis le résidu est dissous dans l'éther et la solution étherée est lavée plusieurs fois à l'eau additionnée d'un peu d'ammoniaque. Dans la couche étherée séparée et séchée sur le sulfate de sodium anhydre on dirige un courant de gaz chlorhydrique sec jusqu'à ce que ce dernier soit en léger excès. Le chlorhydrate de l'ester *o*-benzoylbenzoïque se précipite ainsi le plus souvent à l'état sirupeux. Après quelque temps de repos on décante l'éther et on sèche le chlorhydrate dans le vide. (Obtenu 16,2 g., calculé 16,4 g.). Ce chlorhydrate séché est dissous dans 50 cm³ de chloroforme et on verse cette solution peu à peu dans 850 cm³ d'éther sec en agitant. Après quelques jours de repos dans un endroit frais le précipité, d'abord presque totalement à l'état sirupeux, se prend complètement en masse. La dissolution dans le chloroforme et la précipitation par l'éther sont renouvelées une ou deux fois, puis on fait cristalliser le précipité plusieurs fois dans le benzène sec bouillant.

Ce produit se présente en cristaux prismatiques incolores, n'ayant pas de point de fusion déterminé. Chauffé en tube effilé au bain d'huile il fond graduellement entre 95° et 130° environ. Prenant le point de fusion sous microscope d'après Koffler nous n'avons constaté qu'à peu près la même chose : Vers 90° quelques cristaux ont commencé à fondre, puis des autres à 95°, la plupart à 105° et à 126° les derniers cristaux ont commencé à fondre. Le produit est très soluble dans l'eau et dans l'alcool avec réaction neutre au tournesol. Il est soluble dans à peu près son poids égal de chloroforme à froid, et dans environ 20 parties de benzène bouillant. Insoluble dans l'éther sec. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré en donnant immédiatement une coloration jaune intense.

Dosage du chlore. — Trouvé : Cl 0/0, 9,82. Calculé pour C₂₀H₂₄O₂NCl : Cl 0/0, 9,80.

Il s'agit vraisemblablement ici d'un mélange des deux tantomères avec la forme oxylactonique en prédominance, mais les précipitations et les recristallisations répétées et variées n'ont produit aucune amélioration du point de fusion. De même les cristallisations fractionnées dans le benzène n'ont donné que le même produit.

Nous avons essayé plusieurs modes opératoires pour la préparation, par exemple nous avons employé : le chlorure d'acide fraîchement préparé aussi bien que celui-ci après plusieurs semaines de repos, chauffage au bain-marie du mélange chlorure d'acide et aminoalcool d'une durée de 5 minutes jusqu'à 2 h. 1/2, des différentes proportions et des dissolvants différents pour les précipitations, etc. Cependant nous avons toujours obtenu le même produit. exception faite d'un seul cas que nous allons décrire dans le suivant :

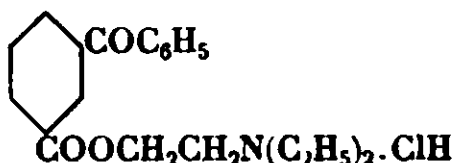
Chlorhydrate de l'ester cétonique : Ce composé a été obtenu une fois d'après la même méthode que nous venons d'indiquer pour l'ester oxylactonique, à cette différence près que nous avons employé un chlorure d'acide qui avait été abandonné au repos dans un dessiccateur pendant trois semaines avant l'emploi. En outre, le mélange chlorure d'acide et aminoalcool dans le benzène a été chauffé au bain-marie pendant 2 h. 1/2 au lieu de 20 minutes. Ce même procédé a été répété aussi exactement que possible mais n'a cette fois donné que le produit oxylactonique. Une solution de ce produit, dissous dans 4 cm³ de chloroforme, a été versée dans 300 cm³ de benzène sec. Après quelques jours de repos il s'était déposé des cristaux qui ont été isolés, dissous dans 5 cm³ de chloroforme et puis versés dans 200 cm³ d'éther sec. Le précipité cristallin ainsi formé a été cristallisé dans le benzène bouillant. Obtenu 0,3 g. de produit cétonique sous forme d'aiguilles, F. 135-136°. Ce produit se dissout dans l'acide sulfurique concentré presque sans coloration. (De la première eau-mère benzénique nous avons récupéré le chlorhydrate de l'ester oxylactonique.)

Nous avons aussi préparé le chlorure d'acide au moyen de pentachlorure de phosphore selon les indications de Haller et Guyot (*loc. cit.*). Partant de ce chlorure d'acide et en utilisant le même mode opératoire que précédemment décrit nous n'avons obtenu le chlorhydrate de l'ester cétonique qu'à l'état moins pur (F. 132°,5-135°,5) et en rendement très médiocre.

Le chlorhydrate de l'ester cétonique forme des cristaux prismatiques incolores F. 137-138°. Il est très soluble dans l'eau et l'alcool avec réaction neutre au tournesol. Très soluble aussi dans le chloroforme. Soluble dans environ 85 parties de benzène bouillant. Insoluble dans l'éther sec. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré sans coloration immédiate, mais au cours de quelques heures cette solution devient peu à peu jaune.

Dosage du chlore. — Trouvé : Cl 0/0, 9,77. — Calculé pour C₁₂H₁₂O₂NCl Cl 0/0, 9,80.

Chlorhydrate de l'ester m-benzoylbenzoïque du β-diéthylamino-éthanol : $C_{20}H_{24}O_3NCl$.



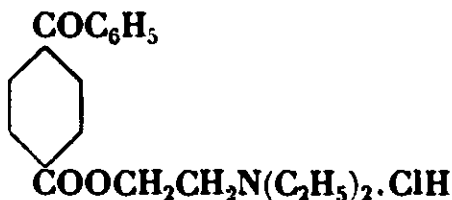
Pour préparer l'acide *m*-benzoylbenzoïque nous avons essayé différentes méthodes et nous avons trouvé la méthode partant de l'acide isophtalique comme la meilleure. Cet acide est estérifié complètement par l'alcool méthylique puis cet ester est transformé en ester monométhylique par saponification partielle. L'action du chlorure de thionyle sur l'ester monométhylique et l'action du benzène en présence du chlorure d'aluminium sur le chlorure d'acide de l'ester monométhylique de l'acide isophtalique formé, conduit à l'ester méthylique de l'acide *m*-benzoïque. De ce dernier on obtient l'acide cherché par saponification. F. 159-161°,5. Pour la préparation du chlorure d'acide de l'ester monométhylique de l'acide isophtalique nous avons employé la méthode de Wobl (9) et pour la préparation de l'acide isophtalique et de l'acide *m*-benzoylbenzoïque nous avons utilisé les indications de Smith (10).

Le chlorhydrate de l'ester *m*-benzoylbenzoïque a été préparé à peu près de la même façon que l'ester oxylactonique de l'acide *o*-benzoylbenzoïque. Le chlorhydrate brut étant bien cristallisable directement dans le benzène bouillant nous avons pour ce produit pu éviter les précipitations par l'éther.

Ce produit se présente sous forme de petites aiguilles incolores F. 143°,5-144°,5. Au point de vue de la solubilité il se comporte à peu près comme le chlorhydrate de l'ester précédent. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré sans coloration.

Dosage du chlore. — Trouvé : Cl 0/0, 9,81. — Calculé pour $C_{20}H_{24}O_3NCl$: Cl 0/0 9,80.

Chlorhydrate de l'ester p-benzoylbenzoïque du β-diéthylamino-éthanol : $C_{20}H_{24}O_3NCl$.



Après avoir essayé différentes méthodes pour la préparation de l'acide *p*-benzoylbenzoïque nous avons obtenu les meilleurs résultats en opérant de la façon suivante : La *p*-phényl-tolyl-cétone est préparée à partir de toluol, chlorure de benzoyle et chlorure d'aluminium utilisant le mode opératoire décrit par Rubidge et Qua (*loc. cit.*). Cette cétone, oxydée par l'acide chromique suivant les indications de Wertheim (11) donne l'acide cherché avec un bon rendement. F. 196°,5-198°. Le chlorhydrate de l'ester du β-diéthyl-

aminoéthanol de cet acide a été préparé à peu près de la même façon que les esters benzoylbenzoïques précédemment décrits, seulement les précipitations du chlorhydrate ont été effectuées au moyen de l'alcool absolu et de benzène au lieu de chloroforme et de benzène.

Le produit se présente sous forme de petites aiguilles incolores, F. 138-139°. Vis-à-vis des dissolvants il se comporte à peu près comme les chlorhydrates des esters benzoylbenzoïques précédents. Dans l'acide sulfurique concentré il se dissout sans coloration.

Dosage du chlore. — Trouvé: Cl 0/0, 9,81. — Calculé pour $C_{10}H_9O_2NCl$: Cl 0/0, 9,80.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) HALLER et GUYOT, *Ball. Soc. Chim.*, 1901, 25, 49.
- (2) MEYER, *Monatsh.*, 1904, 28, 475 et 1907, 28, 1231.
- (3) MARTIN, *J. Am. Soc. Chim.*, 1916, 38, 1143.
- (4) Mc MULLEN, *J. Am. Soc. Chim.*, 1916, 38, 1228.
- (5) HANTSCH et SCHWITTE, *Ber.*, 1916, 49, 213.
- (6) v. AUWERS et HEINZE, *Ber.*, 1919, 52, 584.
- (7) EGERER et MEYER, *Monatsh.*, 1913, 34, 69.
- (8) RUEBIGK et QUA, *J. Am. Soc. Chim.*, 1914, 36, 732.
- (9) WOHL, *Ber.*, 1910, 43, 3477.
- (10) SMITH, *J. Am. Soc. Chim.*, 1921, 43, 1920.
- (11) WERTHEIM, *J. Am. Soc. Chim.*, 1933, 55, 2541.

(Laboratoire de Chimie pharmaceutique de l'Université d'Oslo.)

BIBLIOGRAPHIE

Spectrochemical abatracta 1933-1937, par FREYMAN F. Inst. P.; F.R.S. Adam Hilger Ltd 98 St. Pancras way Londres N.W.1. Juin 1938.

Ce petit livre de 52 pages renferme les extraits de 200 mémoires sur l'analyse spectrographique. Dans une première partie les références sont classées par ordre alphabétique des noms d'auteurs.

Dans la deuxième partie les mémoires cités sont analysés de manière succincte, mais suffisamment complète. Ils sont classés par spécialités. Les appareils, les méthodes, les livres font l'objet d'une classification séparée.

Nous devons être reconnaissants à la Société Hilger dont les spectrographes et les accessoires spectrographiques sont bien connus d'aider fréquemment les chercheurs par la publication de tels ouvrages bibliographiques.

G. C.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 8 JUILLET 1938.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres de la Société :

M^{me} GUILMART-REICHERT, MM. VALDIGUIÉ, GUENTHER, PINEL, CRABALONA, FICHOT, LESCÈNE, DE CARLI et la BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE TARTU.

Sont présentés et ~~nommés~~ nommés membres :

M. Dr. S. R. M. NAIDU, Docteur ès sciences (Bio-Chém.), Ramkote-Hyderrabad, Deccan (India), présenté par MM. DELABY et CHAMPERTIER.

ISTITUTO DE CHIMICA FARMACUTICA E TOSSICOLOGICA DELLA R. UNIVERSITA DI CAGLIARI (Italie), présenté par MM. DELABY et CHARONNAT.

M. TRABAUD (L.), Ingénieur-chimiste, aux Etablissements Bruno Court, Grasse (Alpes-Maritimes), présenté par MM. SABETAY et PALFRAY.

M. BURKUARD (Jean), Ingénieur-chimiste I. C. N., Docteur de l'Université, Ingénieur à la Société Gomar et C^o, 20, rue des Fossés-Saint-Jacques, Paris (5^e), présenté par MM. H. GAULT et LAUFFENBURGER.

Les plis cachetés suivants ont été déposés :

Le 27 juin par M. BOUGAULT (n^o 754).

Le 8 juillet par M. Claude LEGOUX (n^{os} 755 et 756).

La Société a reçu l'ouvrage suivant :

Tableaux des réactifs pour l'analyse minérale. Premier Rapport de la Commission internationale des réactions et réactifs nouveaux de l'Union Internationale de Chimie. Akademische verlags gesellschaft M. B. H. Leipzig 1938.

M. LEROY expose *quelques exemples d'études microchimiques des métaux et des alliages.*

Les études microchimiques des métaux et alliages font appel à diverses techniques. Les unes relèvent de la microanalyse proprement dite, les autres ont recours aux examens par impression sur papiers révélateurs.

Elles permettent d'établir qualitativement et même quantitativement l'importance de l'hétérogénéité chimique sous de très nombreux aspects : ségrégation majeure et mineure, diffusion, inclusions, état de surface (corrosion).

La coordination de l'hétérogénéité chimique avec l'hétérogénéité structurale apporte de précieux éléments pour l'explication des anomalies de plusieurs propriétés complexes telles que les propriétés mécaniques et la corrodabilité.

L'auteur s'est plus particulièrement attaché aux études microchimiques des aciers, par analyses titrimétriques et colorimétriques, et principalement dans le cas d'éléments constitutifs des alliages ferreux, comme le manganèse et le chrome, ou d'impuretés telles que le phosphore. La mise au point de méthodes très sensibles a permis d'apprécier des teneurs de l'ordre de 1 à 10 γ avec une précision comprise entre 0,01 et 0,1 γ et d'étudier la répartition spatiale de ces éléments dans les aciers sous l'influence de nombreux facteurs.

M. F. TROMBE communique sur *l'euporium et son isolement à l'état métallique.*

L'Euporium de numéro atomique 63 existe en très faible proportion dans le groupe des terres rares. Sa préparation à l'état métallique en phase solide homogène n'a jamais été faite.

Les essais de préparation du métal ont été effectués à partir d'un oxyde Eu_2O_3 pur, de susceptibilité magnétique :

$$\chi = 27,55 \cdot 10^{-6} \text{ à } 20^\circ, 8.$$

L'oxyde est transformé en chlorure fondu associé à 50 0/0 de chlorure de potassium.

La préparation de l'Euporium métallique est effectuée en deux temps :

1° Le métal est allié au cadmium par électrolyse ignée de son chlorure en présence de cadmium fondu. L'alliage titre 3,75 0/0 de Eu.

2° La séparation de l'euporium et du cadmium est effectuée à haute température (1200°) sous une pression réduite d'Argon. Cette pression d'Argon est indispensable pour éviter l'entraînement de l'euporium par les vapeurs de cadmium.

L'euporium obtenu titre plus de 98 0/0 de métal ; sa teneur en silicium est voisine de 1 0/0 ; sa teneur en fer est de l'ordre de 0,1 0/0. L'euporium métallique est un métal gris de fer, malléable, d'une dureté voisine de celle du néodyme.

Le photooxyde du diméthoxy-1.4-diphényl-9.10-anthracène.

MM. Ch. DUPRAISSE, L. VELLUZ et M^{me} L. VELLUZ signalent que le diméthoxy-1.4-diphényl-9.10-anthracène (F. 203°) fournit un photooxyde cristallisé qui émet dès la température du laboratoire (20-22°) son oxygène libérable. Les rendements en oxygène gazeux sont voisins de 25 0/0 en dix jours, 50 0/0 en trente jours, 75 0/0 un quarante jours.

Société chimique de France. — Section de Caen-Rouen

SÉANCE DU 25 JUIN 1938.

Présidence de M. HARTMANN, Vice-Président.

CONFÉRENCE

Sur « l'Empêchement stérique », par M. VAVON.

Dans un exposé vivant et d'une grande clarté le professeur VAVON a montré comment la notion d'empêchement stérique complétait la classique notion de fonction et il a montré sur des exemples caractéristiques l'usage qui pouvait en être fait.

COMMUNICATION

Sur les rapports entre la constitution et la solidité au débouillissage alcalin des colorants naphthazoles, par M. PETITCOLAS.

Société Chimique de France. — Section de Strasbourg-Mulhouse.

Election du bureau de la sous-section de Mulhouse pour 1938-1939.

Président : M. J. LICHTENBERGER.

Vice-Président : M. P. MONDAIN-MONVAL.

Secrétaire-Trésorier : M. L. DENIVELLE.

SÉANCE DU 4 MARS 1938, A MULHOUSE.

Présidence de M. LICHTENEERGER, Président.

M. E. DARMOIS, Professeur à l'Université de Paris, fait une conférence très applaudie, intitulée :

Les idées modernes sur les solutions électrolytiques.

SÉANCE DU 1^{er} AVRIL 1938, A MULHOUSE.

Présidence de M. LICHTENEERGER, Vice-Président.

M. G. DUPONT, Professeur à l'Université de Paris, Président de la Société chimique de France, fait une conférence des plus intéressantes, sur :

La colophane et les acides résiniques.

Résumé : Après avoir brièvement rappelé comment on obtient la colophane à partir de la résine de pin (gemme), le conférencier indique la composition de cette gemme et l'évolution que subissent les acides résiniques préexistants pendant la distillation qui conduit à la colophane. Les formules développées attribuées aux principaux de ces acides, et particulièrement au plus connu, l'acide abiétique, sont données. Enfin, le conférencier résume les propriétés les plus importantes de la colophane et les usages qui en résultent

SÉANCE DU 1^{er} JUILLET 1938, A MULHOUSE.

Présidence de M. LICHTENEERGER, Président.

Contribution à l'étude de l'acide sulfocyanique, sa réaction avec les alcools ; par MM. M. BATTEGAY et R. KREES.

Les auteurs poursuivent l'étude que l'un d'eux (1) a entreprise sur l'acide sulfocyanique dans son action envers les alcools. Ils rappellent à cet égard les résultats obtenus par Blankenhorn (2), d'après lesquels l'acide sulfocyanique et les alcools simples conduisent, en présence d'une petite quantité d'acide minéral, non pas aux rhodanates ou aux sénévols correspondants, mais à un mélange d'éthers thiocarbamiques, c'est-à-dire d'alcoyl-S-thiouréthane et de xanthogèneamide.

Les nouvelles recherches précisent que les constituants de ce mélange ne se forment pas simultanément : il y a création primaire de la xanthogèneamide qui résulte de l'addition de la molécule

(1) BATTEGAY et HÉGAZI, *Helv. Chim. Acta*, 1933, 16, 999.

(2) BLANKENHORN, *J. prakt. Chem.* (2), 1877, 16, 358.

d'alcool sur l'acide isosulfocyanique. La xanthogèneamide subit ensuite, sous l'influence de l'acide minéral, la transformation en alcool-S-thiouréthane.

Les auteurs développent avec plus de détails leur note sur le même sujet parue dans les comptes rendus (1).

Sur un nouveau mode d'obtention des halogénures d'acides alcoyl-sulfoniques ; par MM. M. BATTEGAY et R. KREBS.

L'étude des éthers thiocarbamiques qu'impliquent les recherches résumées dans la note précédente a donné l'occasion aux auteurs d'établir un certain parallélisme entre les alcoyl-S-thiouréthanes et les alcoyl-S-isothiourées (2).

Ils énumèrent les différentes propriétés chimiques qui se manifestent vis-à-vis de l'eau, des alcalis et des acides, et qui justifient la similitude des deux genres de composés précités.

Le parallélisme est par ailleurs mis en évidence dans la réaction avec les halogènes (chlore et brome) en milieu aqueux, réaction qui permet de transformer les alcoyl-S-thiouréthane en halogénures des acides alcoylsulfoniques correspondants (3).

Sur les benzoylamino-1-méthylanthraquinones homonucléaires. Leurs propriétés tinctoriales ; par MM. M. BATTEGAY et G. BIGLER.

Les auteurs ont préparé les diverses α -benzoylaminoanthraquinones caractérisées par la présence d'un groupe méthyle dans le noyau benzénique déjà substitué.

Les trois isomères sont examinés comparativement au point de vue de leurs propriétés tinctoriales avec l' α -benzoylaminoanthraquinone, elle-même connue commercialement sous le nom de Jaune Algol W. G. Cette étude essaie d'établir la cause du manque presque complet d'affinité vis-à-vis de la cellulose du terme avec le groupe méthyle en position 2, c'est-à-dire voisin du radical benzoylamino. Les auteurs examinent par ailleurs l'influence exercée par des groupes acyles différents du groupe benzoyle. L'étude en question fera l'objet d'un mémoire destiné au *Bulletin*.

Sur l'opalescence critique des mélanges ternaires hétérogènes.

MM. P. MONDAIN-MONVAL et J. QUIQUERREZ signalent une relation entre l'opalescence critique des mélanges liquides hétérogènes et les indices de réfraction des constituants. Lorsque ces indices sont extrêmement voisins, l'opalescence n'apparaît pas. Elle se manifeste, au contraire, dès que ces indices présentent un certain écart

(1) BATTEGAY et KREBS, *C. R.*, 1938, 206, 919.

(2) JOHNSON et SPRAGUE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 1848; 1937, 59, 1837.

(3) BATTEGAY et KREBS, *C. R.*, 1938, 206, 1262.

et elle gagne en intensité et en étendue avec l'accroissement de cet écart. Il convient d'ailleurs de signaler que, dans le cas de la non-opalescence, cette homogénéité optique ne fait pas disparaître l'hétérogénéité de fait du système qui peut encore se manifester par les variations anormales d'autres propriétés physiques telles que la viscosité. Une cinquantaine de systèmes ternaires ont été étudiés, parmi lesquels une quinzaine sont sans opalescence.

Recherche et dosage de petites quantités de cyanogène en présence d'acide cyanhydrique ; par M. A. PERRET.

L'absorption par les alcalis caustique ou l'ammoniaque ne permet pas de différencier ces deux composants de mélange gazeux puisque la variation de volume pour 1 cm³ de (CN)₂ est égale à celle qui correspond au même volume de CNH.

La recherche et le dosage du cyanogène dans ces conditions ne peut guère se faire autrement que par l'identification et le dosage du cyanate dans la liqueur d'absorption.

La méthode la plus sensible pour la recherche du cyanate est basée sur l'observation de la coloration bleue du chloroforme après agitation avec la solution de cyanate additionnée d'une solution de sulfate du complexe cupri-pyridinique. En absence de cyanure, la limite de sensibilité est voisine de 200 mg. CNOK/litre.

Nous avons constaté qu'il est souvent avantageux de recouper les indications de cette méthode par l'application de la réaction de Wöhler à la transformation du cyanate de la liqueur d'absorption en urée et de précipiter cette dernière par le xanthidrol.

La sensibilité de cette méthode est supérieure à celle du pyridino-cyanate de cuivre. Elle présente le grand avantage de donner un produit cristallisé permettant une identification très sûre du cyanate et pouvant être utilisée au dosage.

Sur les acides sulfonyl-glycoliques et leurs dérivés. II.

MM. J. LICHTENBERGER et J. BIECHLER exposent ce qui suit :

Les nitriles aryl-sulfonylglycoliques et leurs dérivés (amides, acides, esters, etc.) ayant été précédemment obtenus (J. Lichtenberger et G. Rayroux, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 1978) par action de l'aryl-sulfo-chlorure sur le formaldéhyde et le cyanure de potassium, la préparation des nitriles alcoyl-sulfonylglycoliques a été essayée par la voie parallèle. La réaction n'ayant pas de prime abord, conduit au résultat attendu, ces nitriles ont néanmoins pu être atteints par la réaction :



En particulier, pour $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, le nitrile est un solide cristallin F. 41° qui, par hydratation donne aisément l'amide F. 86°.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 17 JUIN 1938.

*Présidence de M. DŒUVRE, Vice-président.**Contribution à l'étude de la préparation du peroxyde et de l'oxyde de lithium.*

M. PIERRON communique ce qui suit :

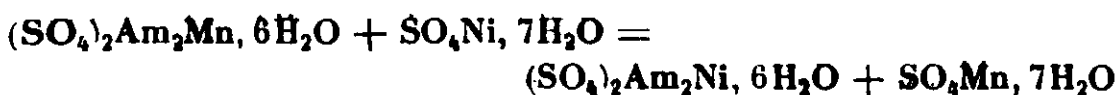
On précipite par la quantité théorique de perhydrol une solution saturée bouillante de lithium dans l'alcool à 95°; le précipité est lavé plusieurs fois par de l'alcool et est finalement séché sous vide, en présence d'anhydride phosphorique, à température ordinaire pendant quelques heures; on obtient ainsi le peroxyde de lithium pur.

La dissociation sous vide de ce peroxyde à température ordinaire fournit de l'oxyde de lithium pur; ceci constitue une méthode de préparation préférable à celles qui passent par la dissociation de la lithine, du carbonate ou du nitrate de lithium; ces dissociations exigent, en effet, des températures élevées auxquelles l'oxyde et les sels de lithium attaquent les parois des récipients dans lesquels se fait la réaction, ce qui conduit à un oxyde de lithium impur.

Un mémoire sur cette question paraîtra prochainement au *Bulletin*.

Étude sur les complexes.

MM. LEMARCHANDS et PÉJU ont entrepris une étude qui a porté spécialement sur la réaction équilibrée :



Elle a permis de préciser quelques propriétés des complexes et d'étendre aux réactions de double décomposition entre complexes salins la représentation graphique du diagramme carré.

La partie expérimentale a mis en évidence le couple stable qui est constitué par les deux sels $(\text{SO}_4)_2\text{Am}_2\text{Ni}, 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{SO}_4\text{Mn}, 7\text{H}_2\text{O}$, et permis de donner la forme du diagramme. Les lois de Berthollet ont été généralisées à ce cas.

Note sur la méthode chlorométrique de Pontius.

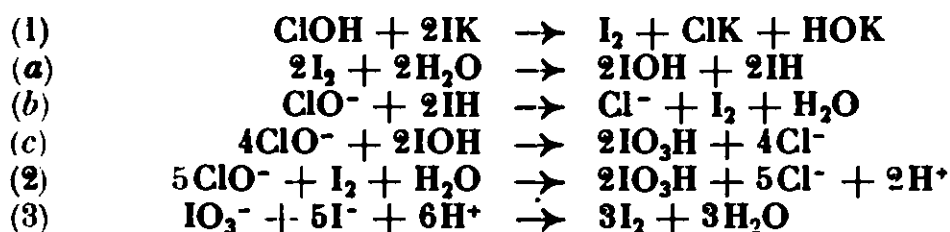
M. Marc CHAMBON communique ce qui suit :

La méthode de Pontius qui repose sur l'oxydation de l'iodure de

potassium par l'ion ClO^- , ou par le chlore libre en milieu fortement tamponné par le bicarbonate de sodium entre les p_H 8 et 9 peut se schématiser par la réaction globale :



Il pense expliquer dans les équations ci-dessous, le mécanisme de cette réaction par les propriétés oxydo-réductrices de l'iode libéré dans une phase primaire (1). Cet iode pouvant agir soit en milieu bicarbonaté, faiblement alcalin et, après hydrolyse selon (a), (b) et (c), soit en milieu faiblement acide directement selon (2). Le virage terminal au bleu de l'empois d'amidon est commandé par la réaction classique iodico-iodhydrique (3) qui rend compte de l'erreur par excès signalée par Treadwell :



La vérification de cette interprétation conduit selon l'équation (2) à la possibilité, mais sans gros avantages, sur la méthode originale sauf de pouvoir aussi opérer en milieu acétique d'obtenir la même précision et la même spécificité en utilisant simplement une solution d'iode N/50 dans le tétrachlorure de carbone dont un très minime excès signale très exactement la fin de la réaction.

Sur le méthylgéraniolène et sa pyrolyse.

M. DŒUVRE a préparé le méthylgéraniolène selon la méthode de Chablay, par réduction du géraniol à l'aide du sodammonium; il a obtenu aussi le même hydrocarbure par réduction du linalol.

Cet hydrocarbure correspond au diméthyl-2.6 octadiène-2.6 comme l'ont montré par l'étude de l'effet Raman, G. Dupont et ses collaborateurs; l'ozonolyse conduit à la même constitution: l'hydrocarbure manifeste une quantité très faible de groupement méthylénique terminal, et il fournit de l'éthanal, de l'acétone et de l'aldéhyde lévulique.

Le méthylgéraniolène, qui présente une structure analogue au caoutchouc, a été soumis à une pyrolyse de courte durée en opérant sous pression réduite (140 mm.) dans un tube en verre Pyrex et à une température de 580°. Il subit un émiettement avancé de sa molécule, avec une notable prépondérance de la rupture de la liaison 4-5 qui est doublement conjuguée des doubles liaisons, et il s'ensuit une dimidiation carbonée formant de l'isoprène et du triméthyléthylène.

Respiration et fermentation chez les bactéries propioniques.

M. FROMAGEOT et M^{me} P. CHAIX ont continué leurs expériences sur les rapports existant entre la fermentation et la respiration chez les bactéries propioniques. En travaillant cette fois avec des quantités d'organismes quelconques, généralement assez importantes, ils ont pu montrer que la fermentation aérobie du glucose était considérablement augmentée (de 10 à 12 fois) par la présence de cystine préalablement réduite par le glucose en milieu alcalin, ou par celle de cystéine, en quantité de l'ordre de 10^{-5} molécules par 5 cm³ de solution. En outre, ces auteurs ont observé que dans les mêmes conditions, la respiration était elle-même sensiblement accrue, de l'ordre de 30 à 40 0/0; cet accroissement ne peut pas être ramené à une oxydation de la cystéine présente dans le milieu, la concentration de cette dernière étant beaucoup trop faible pour rendre compte du phénomène observé. En outre, les mêmes effets, aussi bien sur la fermentation aérobie que sur la respiration, se retrouvent avec SNa₂ introduit en concentration extrêmement faible (de l'ordre de 10^{-5} molécule par 5 cm³ de solution), et il apparaît que l'influence de la cystéine doit être ramenée à celle de de SH₂ que les bactéries produisent, lorsqu'elles sont en présence de glucose et de cet acide aminé sulfuré. Il apparaît en outre que la présence de dérivés sulfurés (cystéine ou SNa₂) accroît sensiblement la fermentation aérobie (40 à 50 0/0). Tous ces résultats viennent confirmer le rôle protecteur des dérivés sulfurés vis-à-vis de l'inhibition du système fermentaire par l'oxygène.

Société chimique de France. — Section de Lille.

SÉANCE DU 20 JUIN 1938.

Présidence de M. LEFEBVRE, Président.

Conférence de M. G. I. FINCH, Professeur de Chimie Physique à l'Imperial College of Science de Londres, titulaire de la chaire Francqui pour l'année scolaire 1937-1938 à l'Université de Bruxelles, sur le sujet suivant :

Diffraction des électrons et structure des surfaces travaillées.

M. le Professeur FINCH rappelle tout d'abord la théorie des phénomènes de la diffraction des électrons par les réseaux cristallins : les cristaux uniques, en lames très minces (épaisseur de quelques angströms) donnent une série de taches régulièrement réparties ; si l'échantillon est un peu plus épais, des « lignes de Kikuchi »

apparaissent. Les assemblages polycristallins, les poudres donnent des spectres formés d'anneaux identiques à ceux de Debye-Sherrer. Les corps amorphes donnent des halos.

Le nombre des problèmes qui peuvent être abordés par cette méthode d'investigation des surfaces est immense.

Des résultats très importants ont été obtenus par examen aux électrons de surfaces métalliques polies. Le polissage crée par fluage à la surface des métaux, une couche amorphe dite « de Beilby », plus active que le métal cristallisé et qui recristallise lentement par chauffage. Alors que sur les surfaces métalliques brutes, un métal qui se dépose oriente ses axes cristallographiques parallèlement à ceux du métal de base, au contraire, sur les métaux polis, il apparaît des assemblages polycristallins à orientation variée, assemblages qui disparaissent lentement car le métal déposé s'incorpore dans la couche de Beilby du métal-support. Un métal fraîchement déposé sur un support métallique poli donne des anneaux Debye-Sherrer qui s'estompent lentement et se transforment en halos lorsque le métal déposé est entré dans la couche amorphe superficielle.

Lorsqu'on s'adresse non plus à des métaux, mais à des composés, le poli présente des caractères différents. Certains composés sont en tous points analogues aux métaux : le poli crée une couche amorphe; c'est le cas de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO . La calcite est particulièrement intéressante. Si le polissage a lieu suivant un plan de grande densité réticulaire, on n'observe à aucun moment l'apparition de halos, car la calcite recristallise immédiatement (lignes de Kikuchi). Si la calcite est polie suivant un plan de faible densité réticulaire, où les actions entre atomes sont faibles, on peut observer une couche amorphe (halos) qui exige une élévation de température pour recristalliser. Ces résultats obtenus par diffraction d'électrons sont contrôlés par des essais de cristallisation de NO_3Na , sel isomorphe de la calcite, sur les différents plans polis de la calcite. Alors qu'il y a orientation des cristaux de NO_3Na sur les plans de clivage, sur les plans très inclinés sur l'axe cristallographique, ce sont des assemblages polycristallins qui prennent naissance.

Enfin des corps, comme le diamant, le graphite, ne subissent pas de fluage lors du polissage : on ne peut obtenir de couche amorphe. Dans ces quelques cas le polissage a lieu par arrachement.

Cette nouvelle technique, qui prolonge l'investigation par rayons X, a permis de déterminer la nature des pellicules qui se forment à la surface des métaux : la passivation du fer par l'acide nitrique fait apparaître un oxyde ($\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ou $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$ suivant la température); l'oxydation du cuivre, en surface, donne Cu_2O .

Des applications industrielles intéressantes ont déjà été faites : on a étudié en particulier les surfaces des pistons et des chemises de moteurs à explosion.

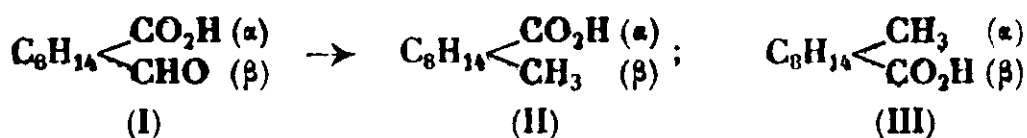
Société chimique de France.
Section de Rennes-Angers-Nantes.

SÉANCE DU 23 JUIN 1938.

Présidence de M. BOUZAT, Président.

Sur un nouvel isomère de structure de l'acide campholique :
l'acide β -campholique, par F. SALMON-LEGAGNEUR.

Il était intéressant, à plusieurs points de vue, de tenter la réduction complète de la fonction aldéhyde dans l'acide β -aldéhyde-camphorique (I) de façon à aboutir à un nouvel isomère de structure (II) de l'acide campholique ordinaire, se différenciant de ce dernier (III) par les places respectives dans le noyau cyclopentane d'un groupe méthyle et du groupe carboxyle :



Plusieurs auteurs, en effet, se sont demandés notamment si l'acide iso campholique, de structure non encore déterminée, ne correspondait pas précisément à la constitution de l'acide (II), qui a d'ailleurs été dénommé par avance : acide β -campholique.

La réduction de l'acide aldéhydique en question (issu du camphre droit) ou de ses éthers par la méthode de Clemmensen n'a donné que des résultats décevants. Par contre, on est parvenu au résultat désiré, avec d'excellents rendements, en s'inspirant des méthodes de Wolff (*Ann.*, 1912, 394, 86) et de Kijner (*Bull. Soc. Chim.* (4), 1912, 12, 229) et en utilisant simplement l'action de la potasse sèche fondue à 200-300° au lieu de celle de l'éthylate de sodium) sur la semicarbazone de l'éther éthylique de l'acide aldéhydique (I) ; l'opération s'effectue avec dégagement d'azote et s'accompagne d'une saponification.

L'acide β -campholique (II), ainsi isolé directement, se présente sous forme de feuillets blancs nacrés, fond à 65-66°,5 et ne saurait par conséquent être identique à l'acide iso-campholique qui est liquide. Contrairement à l'acide campholique ordinaire, le nouvel isomère s'éthérifie aisément par voie directe ; plusieurs de ses dérivés : sels éthers, amide et nitrile ont été préparés.

Il importe de plus de signaler que l'acide β -campholique obtenu dans ces conditions, quoique issu d'une substance dextrogyre, est inactif sous la lumière polarisée ; il est vraisemblable que l'action de la potasse fondue a provoqué la racémisation du seul atome de carbone asymétrique restant ; ce fait confirmerait d'ailleurs bien la constitution attribuée.

Action du nickel de Raney sur quelques alcools,
par R. PAUL.

A la température ordinaire le nickel de Raney s'oxyde très facilement : lorsque son oxydation s'effectue au sein d'un alcool, une partie de celui-ci s'oxyde également en aldéhyde et même en acide. Avec l'éthanol, le propanol-1, le propanol-2... la formation d'aldéhyde ou de cétone est très lente si le mélange alcool-catalyseur est abandonné au repos. Si au contraire on l'agite au contact de l'air, il suffit de quelques minutes pour que les réactions de Schiff et de Legal deviennent positives. Le phénomène est encore plus intense lorsqu'on opère dans une atmosphère d'oxygène, mais il est alors difficile d'éviter l'inflammation des vapeurs d'alcool. Ceci rend compte de l'odeur très nette d'aldéhyde et de la formation de sels organiques de nickel qu'on observe fréquemment lorsque le catalyseur est conservé sous l'alcool absolu dans des flacons imparfaitement remplis.

A des températures plus élevées — mais bien inférieures à celles que mentionnent Sabatier et Senderens pour le nickel ordinaire — se manifeste le pouvoir déshydrogénant du nickel de Raney. Le propanol-2 perd de l'hydrogène dès 80° : au bout de 3 heures d'ébullition avec 5 0/0 de catalyseur l'alcool renferme 3 0/0 de propanone (calculé d'après le volume d'hydrogène dégagé, et par dosage direct).

Si l'alcool, par la mobilité de son hydroxyle, ou par la présence de liaisons multiples dans sa molécule constitue un récepteur d'hydrogène, la réaction sera encore plus facile :

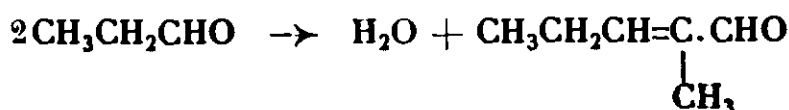
Alcool furfurylique. — Après 1 heure d'ébullition avec 10 0/0 de nickel on a recueilli 22 0/0 de méthylfuran, ce qui implique l'entrée en réaction de 44 0/0 de l'alcool mis en œuvre :



Alcool cinnamique. — A 140° se transforme en grande partie en phénylpropane, phénylpropène, phénylpropanal et phénylpropanol.

Alcool allylique. — Quand on verse de l'alcool allylique sur du nickel de Raney, on observe un notable dégagement de chaleur, qui se traduit par l'ébullition du liquide lorsque la dose de catalyseur est suffisante.

Par distillation lente du mélange, on isole le propanal (contenant un peu d'acroléine) avec un rendement de 66 0/0. Il se forme en outre 16 0/0 environ de méthyl-2-pentène-2-al-1 venant de l'aldolisation du propanal :



L'activité du nickel de Raney paraît donc susceptible de s'exercer dans des domaines très divers. On sait qu'il peut provoquer la can-

nizarisation des aldéhydes (Delépine et Horeau, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 1524), l'isomérisation de composés éthyléniques (Delépine et Horeau, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 339), la transposition des aldoximes en amides (Paul, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 1115) · les essais précédents montrent qu'à des températures relativement peu élevées il peut encore agir comme agent de déshydrogénation, d'aldolisation et même d'oxydation.

*Synthèses à partir des dérivés bisulfoniques des esters
β-aldéhyde-camphoriques, par J. VÈNE.*

Certains esters de l'acide β-aldéhyde camphorique sont susceptibles, par leur fonction aldéhyde, de donner des dérivés d'addition avec SO_3NaH . Ces dérivés bisulfoniques, condensés avec le cyanure de potassium, fournissent des α-esters β-alcool-nitriles :



L'action sur ces derniers corps de SO_4H_2 de concentration au moins égale à 87 0/0 conduit à la β-carboxamide-β-campholide :



L'action sur (I) de SO_4H_2 de concentration moindre, comprise entre 65 et 78 0/0 conduit par contre à la β-cyano-β-campholide :



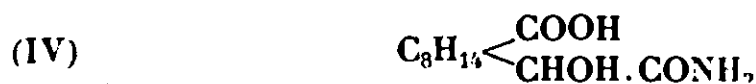
A partir de (II) il est aisé d'obtenir, par action de l'acide nitreux naissant, la β-carboxy-β-campholide :



Le cycle lactonique de cet acide peut s'ouvrir facilement sous l'action de la soude alcoolique et l'on obtient alors, après acidification, le diacide-alcool :



L'action peu prolongée de la potasse concentrée et chaude sur (I) conduit à l'acide-alcool-amide :



L'action des déshydratants sur ce dernier composé produit simultanément la transformation de l'amid^e en nitrile et une lactonisa

tion, ce qui conduit à (III). Inversement, l'action de la sonde à chaud sur (III) redonne (IV), qui peut également s'obtenir à partir de (II) sous l'action de SO_4H_2 à 20 0/0 ; celui-ci provoque donc l'ouverture du cycle lactonique et non l'hydrolyse de la fonction amide. De même, la fonction amide de (II) ne se transforme pas en nitrile sous l'action de déshydratants énergiques (anhydride acétique, chlorure de thionyle).

Ainsi, dans cette série : 1° D'une part, la cyclisation entraîne avec elle la déshydratation de la fonction amide, d'autre part l'ouverture du cycle lactonique s'accompagne de l'hydratation de la fonction nitrile ;

2° La liaison de la fonction amide à un carbone engagé dans un cycle lactonique ou porteur d'une fonction alcool donne à cette fonction amide une grande stabilité.

Nouveau barboteur, par MM. CORMIER et SCHMITT.

Le dosage d'un certain nombre de composés tels que l'alcool, l'ammoniaque, l'acétone, etc... se fait en déplaçant ceux-ci, et en recueillant un certain volume du distillat dans une liqueur titrée appropriée.

Pour le dosage d'une très petite quantité d'acétone, les auteurs ont utilisé l'appareil suivant.

Une spirale assure un bon contact entre le liquide distillé et la liqueur titrée servant au dosage. Grâce à un ajutage le dosage peut s'effectuer dans l'appareil, la spirale sert alors d'agitateur.

On peut avec ce barboteur doser (sans aucune perte) sur 50 cm³ de liquide 1/10 milligramme d'acétone.

Attaque du plomb par les eaux d'alimentation de Rennes. Moyens de correction, par MM. SCHMITT et LECRECO.

Les eaux bretonnes peu minéralisées ($\text{TH} = 4$) et acides ($p_{\text{H}} = 6$) attaquent le plomb.

Les auteurs ont montré que :

1° L'attaque passe par un minimum lorsque le p_{H} varie ;

2° La quantité de plomb trouvée passe par un maximum en fonction du temps.

L'explication est la suivante. Il se fait d'abord Pb_3O_4 : en milieu acide on retrouve les sels dérivés de PbO , en milieu alcalin de PbO_2 . L'attaque est minima pour $p_{\text{H}} = 7,25$.

D'autre part les sels formés sont à l'état colloïdal.

Lorsque la concentration en sels de plomb augmente, il arrive un moment où on observe la « floculation ». La teneur en plomb de l'eau diminue et sur le tuyau précipite un enduit formé des sels de plomb.

Corrections : L'eau « plombée » agitée avec un adsorbant, silice, charbon actif, abandonne complètement son plomb, ce qui confirme l'état colloïdal des sels de plomb.

Une minéralisation judicieuse permet d'éviter l'attaque ($\text{SO}_2 = 45 \text{ mg.}$, $\text{CaO} = 70 \text{ mg.}$, $\text{TH} = 13$; $p_{\text{H}} = 7,25$).

Le traitement complet de l'eau (stérilisation comprise) coûte 0 fr. 044 le mètre cube.

Application du nickel de Raney à l'hydrogénation d'acides à noyau furanique, par R. PAUL et G. HILLY.

Des travaux récents ont établi qu'au voisinage de 100° , le nickel de Raney était particulièrement apte à hydrogéner le noyau furanique des furylcarbinols, sans en provoquer l'hydrogénolyse (R. Paul, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 846 et G. Hilly, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 1670). On a cherché si ce catalyseur était aussi actif vis-à-vis des acides de la série furanique, et en particulier vis-à-vis de l'acide pyromucique dont le cycle est, d'après Karyone, très difficilement hydrogénable.

Sous 50 atm. et à 110° l'acide pyromucique, en solution alcaline, est rapidement transformé en *acide tétrahydropyromucique* $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$ (48 minutes pour 15 g. d'acide). Ce dernier

acide, qui a été isolé avec un rendement de 89 0/0, est un liquide épais très soluble dans l'eau ($\text{Eb}_{13} : 128-129^\circ$. $d_{40}^{20} = 1,218$. $n_D^{20} = 1,4613$). Quelques nouveaux dérivés en ont été préparés :

Chlorure de tétrahydropyromucyle $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}-\text{COCl}$ (par Cl_2SO ;

rendement 70 0/0. Liquide incolore. $\text{Eb}_{19} : 72-73^\circ$. $d_{40}^{20} = 1,235$. $n_D^{20} = 1,4631$.

Tétrahydropyromucanilide. — Aiguilles prismatiques (eau). F. $55-56^\circ$.

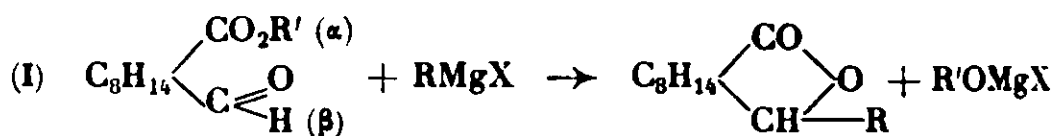
Tétrahydropyromucamide. — Elle s'obtient avec un très bon rendement par hydrogénation directe de la pyromucamide en solution dans l'acétate d'éthyle. Cristalline en paillettes (acétate d'éthyle). F. $78-79^\circ$.

L'acide furfuracrylique, à l'état de sel de sodium, s'hydrogène tout aussi facilement que l'acide pyromucique. Mais l'acide tétrahydrofurypropionique $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}-(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$ ($\text{Eb}_{15} : 156-157^\circ$.

$d_{40}^{20} = 1,126$. $n_D^{20} = 1,4636$) n'a pu être isolé qu'avec un rendement de 60 0/0. Il se forme en effet des produits accessoires dont on poursuit actuellement l'étude.

Sur les β -campholides monosubstituées et les acides-alcools correspondants, par J. VÈRE.

Les β -campholides monoalcoylées et monoarylées, qui n'avaient pas encore été préparées, ont été obtenues en faisant réagir les dérivés organo-magnésiens mixtes (4 mol.) sur les esters β -aldéhyde camphoriques (1 mol.). La réaction qui leur donne naissance peut être ainsi formulée :

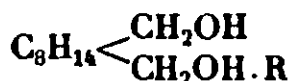


Le rendement varie beaucoup avec la nature du radical R. C'est ainsi que pour $R=CH_3$ il atteint 62 0/0 tandis que pour $R=C_2H_5$ il ne dépasse pas 40 0/0 et pour $R=C_3H_7$ il est seulement de l'ordre de 3 0/0 en produit cristallisé. C'est qu'en effet la réaction (I) n'est pas la seule qui se produise et, notamment, l'on obtient souvent, en outre, de la β -campholide :

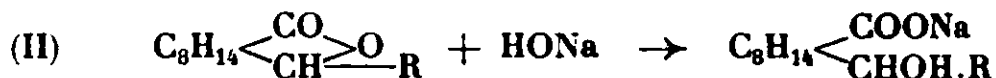


venant de la réduction de la fonction aldéhyde par le magnésien.

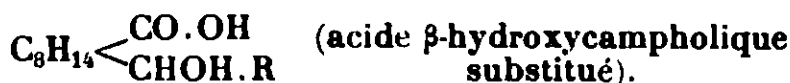
Les campholides dans lesquelles $R=CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_6H_5, CH_2C_6H_5$ ont été obtenues. Ce sont des corps cristallisant en général facilement (sauf pour $R=C_4H_9$), très stables, résistant bien à l'action de la chaleur et de différents réactifs. Elles ne se laissent réduire que difficilement et très partiellement en glycols :



Sous l'action de la soude en milieu hydro-alcoolique, le cycle lactonique de ces campholides substituées s'ouvre aisément suivant :



Une simple acidification par la quantité juste suffisante de ClH fournit l'acide alcool :



Les acides-alcools dans lesquels $R=CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_6H_5, CH_2C_6H_5$ ont été ainsi obtenus à l'état cristallisé. Ces acides-alcools sont, à la température ordinaire, parfaitement stables et ne se lactonisent pas spontanément bien que leurs groupements fonctionnels soient en 1-5 ou δ l'un par rapport à l'autre. Cette lactonisation s'effectue par contre aisément si on les chauffe au-dessus de leur point de fusion ou si l'on fait agir sur eux des agents déshydratants tels que $SOCl_2$ ou $(CH_3.CO)_2O$.

Il est à remarquer que, tandis que toutes les β -campholides monoalcoylées ou monoarylées préparées ont un pouvoir rotatoire négatif, les acides β -hydroxycampholiques monosubstitués correspondants ont au contraire un pouvoir rotatoire positif.

Epuration des eaux résiduelles des distilleries de pommes.
par MM. SCHMITT et LECRECQ.

Ces eaux sont particulièrement nocives : elles sont très acides ($pH = 3,2$), complètement dépourvues d'oxygène et contiennent

de nombreuses substances organiques en suspension et à l'état colloïdal.

Les auteurs ont mis au point le procédé d'épuration qui consiste à faire une vive aération au moment de la neutralisation. Ils obtiennent dans ces conditions une floculation presque immédiate. La décantation se fait alors facilement.

Une aération prolongée effectuée dans une deuxième partie de l'appareil permet d'obtenir un effluent à B.O.D. minimum.

Sur un mécanisme d'attaque du fer par les eaux d'alimentation, par MM. SCHMITT et LECRECQ.

Certaines eaux bretonnes, particulièrement celles de barrage, attaquent le fer d'une façon très notable.

L'eau du barrage étudié contient de 2 à 6 mg. de fer par litre. Un traitement de déferrisation par le chlore, abaisse ce taux à 0,1 mg. Cependant dans le réseau de distribution cette quantité remonte à 2,8 mg. Chez l'abonné l'eau tirée a la couleur de la rouille et laisse déposer de l'hydrate ferrique.

Mécanisme de l'attaque. — Le gaz carbonique (quelque mg. par litre) ne saurait être mis en cause. Ce sont les acides organiques d'origine végétale qui jouent le principal rôle. Ils donnent d'abord un sel ferreux. Celui-ci s'oxyde, grâce à l'oxygène dissous dans l'eau, pour donner un complexe ferrique, non stable, qui par hydrolyse fournit de l'hydrate ferrique et régénère l'acide. Le cycle recommence.

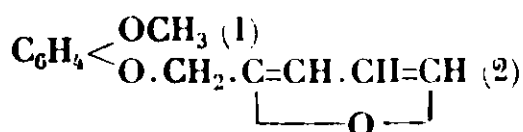
On peut envisager la formation de composés intermédiaires qui expliquent aisément certains phénomènes observés.

Remède : La neutralisation des acides exigerait des p_H très élevés (10 à 12) incompatibles avec l'hygiène. Pour résoudre le problème, on ajoute à l'eau du gaz carbonique (environ 60 g. au m³), filtre sur carbonate de chaux, et ajoute un peu de lait de chaux pour parfaire la neutralisation du gaz carbonique. L'attaque du fer dans le réseau est devenue nulle au bout de trois mois d'exploitation.

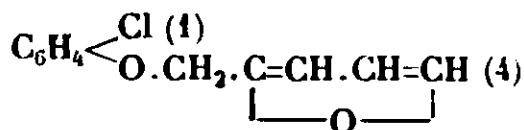
Sur quelques éthers phénoliques de l'alcool furfurylique, par H. NORMAND.

Par action du bromure de furfuryle sur divers phénates, dans les conditions décrites dans un précédent mémoire (R. Paul et H. Normant, *C. R.*, 1937, 204, 1482) nous avons obtenu sans trop de difficultés les éthers suivants :

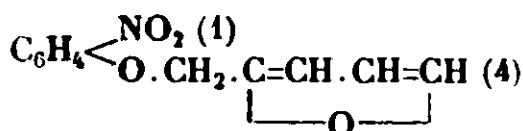
Ether furfurylique du galacol. — Rendement 45 0/0 cristallise du mélange éther-éther de pétrole en houppes blanches. Odeur vanillée. F. 39°,5-40°.



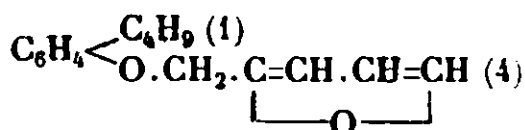
Ether furfurylique du p-Cl-phénol. — Rendement 43 0/0 cristallise dans l'éthanol en belles aiguilles incolores F. 30-31°.



Ether furfurylique du p-nitrophénol. — Rendement 25 0/0 cristallise dans l'éthanol en aiguilles jaune pâle F. 98°, 5-99°.



Ether furfurylique du p-tert-butylphénol — Rendement 55-60 0 0 cristallise dans le méthanol en petits cristaux F. 33°.

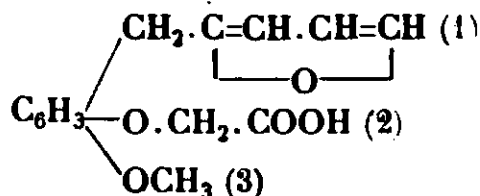


Nous avons cherché à réaliser le réarrangement thermique de ces éthers en O-furfurylphénols.

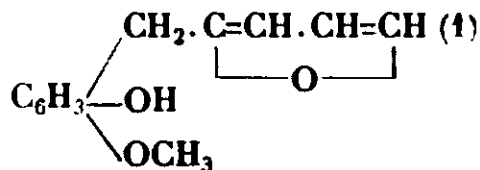
Avec l'éther furfurylique du p-Cl-phénol, on observe vers 235°, une très vive réaction avec formation de produits de décomposition. La couche alcaline donne un dérivé oxyacétique (paillettes jaune faibles F. 156°) qui est celui du p-Cl-phénol (F. Koelsch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 304).

L'éther furfurylique du p-nitrophénol, chauffé vers 210°, est le siège d'une réaction fortement exothermique. Formation de produits solubles dans la soude, non encore identifiés.

Au contraire l'éther furfurylique du gaïacol chauffé à 230-235° pendant 2 heures à 2 h. 30, donne 80-85 0/0 de produits phénoliques. Ceux-ci, condensés avec l'acide monochloracétique, donnent un dérivé oxy-acétique cristallisant dans l'eau en aiguilles soyeuses F. 81-82°.



Ce produit est identique à celui que donne l'o-furfurylgaïacol obtenu lui-même par condensation du bromure de furfuryle avec le gaïacolate de sodium en suspension dans le toluène.



Nous poursuivons l'étude de ces transpositions.

Dosage de la farine de riz dans la farine de blé noir,
par H. LE CORVAISIER.

L'examen microscopique permet d'indiquer la présence de riz, mais ne peut préciser son pourcentage. Les granules d'amidon de blé noir sont en effet de la même grosseur et ressemblent assez à ceux du riz. Une coloration à l'éosine facilite l'examen, l'amidon de riz se colorant moins. On obtient encore un meilleur résultat si on a soin de faire une digestion pepsique des amidons avant l'examen microscopique.

Pour connaître le pourcentage de la fraude, l'auteur indique des méthodes physico-chimiques basées sur la différence de viscosité des farines empesées ; l'amidon de riz s'empesant à une température plus élevée que celui de blé noir (précision 10 0/0). On peut également doser les sucres après hydrolyse (précision 5 0/0).

Contribution à l'étude de l'action des champignons inférieurs sur certains milieux, par H. E. YARDIN.

Des poudres végétales médicamenteuses comme la poudre d'aconit, de belladone, de noix vomique, de kola, de ratanhia, sont ensemençées avec divers champignons parmi lesquels :

Rhizopus tritici ; *Aspergillus repens* ; *Penicillium glaucum* ; *Mucor Pralni*.

Ces poudres subissent des modifications importantes et assez souvent une perte notable en principes actifs : alcaloïdes, tanins, etc.

Les alcaloïdes peuvent disparaître complètement quand on fait agir *Penicillium glaucum* assez longtemps sur la poudre d'aconit.

Dans le cas de la Kola, *Penicillium glaucum* met en liberté la caféine engagée dans des combinaisons complexes et non dosables par les méthodes habituelles.

Appareil pour l'obtention de températures constantes,
par R. TIOLLAIS et A. PÉDRON.

Nous avons déjà présenté à la Société Chimique (R. Tiollais et A. Pédron, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 1509) un appareil en vue de l'obtention de températures constantes. Une modification a été apportée à cet appareil.

Au lieu d'utiliser un vase à double paroi rempli d'eau, chauffé lui-même par une résistance, c'est le régulateur à mercure qui est directement chauffé par une résistance électrique, ce qui, en dehors de l'évaporation qui est un inconvénient, permet d'obtenir des températures supérieures à 100°.

Le détail de cet appareil paraîtra dans un prochain *Bulletin*.

Une conférence de M. Cormier, professeur à l'Ecole de Médecine, sur les « stérols » termina cette réunion.

Société Chimique de France. — Section de Bordeaux.

SÉANCE DU 2 JUILLET 1938.

*Présidence de M. LABAT, Président.**Déshalogénation de quelques composés bromés en présence de nickel de Raney, par M. M. PATY.*

Il est assez difficile de remplacer les halogènes fixés sur le noyau benzénique par de l'hydrogène. A chaud, cette substitution peut se faire en présence de nickel réduit, et, à froid, par le sodium et l'alcool absolu. Mais, ainsi que je l'ai signalé précédemment (Hydrogénation de quelques nitriles par le nickel de Raney, Société Chimique de France, section de Bordeaux, séance du 7 mai 1938, l'hydrogénation par le sodium et l'alcool absolu d'un éther-oxyde phénolique, bromé sur le noyau et possédant une chaîne latérale, porte non seulement sur le brome, mais aussi sur la chaîne latérale. Elle peut également conduire uniquement à des produits de résinification.

Cette substitution peut se réaliser à la température ordinaire, en hydrogénant le composé halogéné sur le noyau en présence de nickel de Raney.

1° La réaction, qui s'arrête bientôt par suite de l'empoisonnement du catalyseur employé seul par l'acide bromhydrique formé, est facilitée par l'addition, à la solution alcoolique du corps, de potasse en quantité légèrement supérieure à celle qui est nécessaire à la neutralisation de l'hydracide libéré.

Le volume d'hydrogène absorbé est, dans ces conditions, très sensiblement égal au volume théorique; et le catalyseur peut servir à nouveau, après avoir été lavé à l'alcool, à l'eau, puis encore à l'alcool.

2° Très rapide dans le cas du mono-bromobenzène, la déshalogénation l'est un peu moins avec le *p*-bromo-anisol. Pour le dibromo-2.2-anisol, l'atome de brome fixé en ortho par rapport à $-OCH_3$ est le premier enlevé, aussi rapidement que celui du mono-bromobenzène. La coexistence avec $-OCH_3$ d'autres substituants ($-CH_2OH$, $-CH_2OC_2H_5$, $-COOH$, $-CH_2-COOH$) diminue de moitié environ la vitesse de déshalogénation. La présence de $-CH_2-CONH_2$ la réduit de façon encore plus considérable.

3° Cette méthode permet de substituer l'hydrogène au brome sans toucher à la fonction de la chaîne latérale, à condition que celle-ci ne soit pas plus facile à réduire. Elle donne de bons rendements. J'ai pu préparer ainsi :

a) A partir de l'alcool bromo-5-méthoxy-2-benzylique, l'alcool *o*-méthoxy-benzylique : liquide à odeur faible; Eb_{16} : 127-129°; $n_D^{20} = 1,5445$; $d_4^{20} = 1,119$. Rendement : 55 0/0. Phényluréthane : aiguilles (alcool); F. 105°,5.

b) A partir du bromo-5-méthoxy-2-*α*-éthoxy-toluène, l'*o*-méthoxy-*α*-éthoxy-toluène : liquide à odeur agréable ; Eb₁₇ : 113-115° ; $n_D^{20} = 1,5071$; $d_4^{20} = 1,062$. Hydrogéné par le sodium et l'alcool absolu, il conduit à l'*o*-crésolate de méthyle. Il s'obtient avec un rendement de 88 0/0.

c) A partir de l'acide bromo-5-méthoxy-2-benzoïque, l'acide *o*-méthoxy-benzoïque : lamelles allongées (eau) ; F. 98-99°. Rendement 88 0/0.

d) A partir de l'acide bromo-5-méthoxy-2-phénylacétique, l'acide *o*-méthoxy-phénylacétique : aiguilles (eau) ; F. 121-122°. Rendement, 87 0/0.

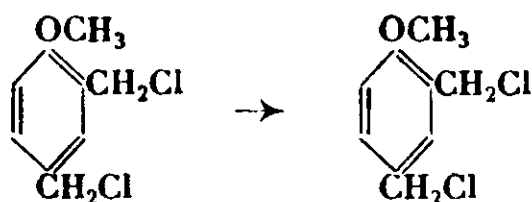
e) A partir de l'amide bromo-5-méthoxy-2-phénylacétique, l'amide *o*-méthoxy-phénylacétique : aiguilles (alcool) ; F. 127°. Rendement, 95 0/0. Chauffée avec une solution hydro alcoolique de potasse, elle donne l'acide *o*-méthoxy-phénylacétique avec un rendement quantitatif.

Ces composés, à l'exception du dernier, avaient déjà été obtenus par des méthodes plus pénibles et donnant d'assez mauvais rendements.

Un mémoire détaillé paraîtra prochainement.

Préparation du diéthylolque-2.4-anisol et de quelques dérivés,
par M. M. ANGLADE.

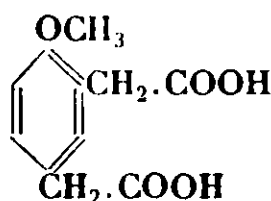
En traitant le dichlorométhyl-2.4-anisol par le cyanure de potassium en milieu hydro-acétonique on obtient le diéthylnitrile-2.4-anisol :



Cette réaction s'effectue en milieu hydro-acétonique avec un rendement de 60 0/0, tandis qu'en milieu hydro-alcoolique on n'obtient que des résines ; il en est de même en milieu anhydre en présence de cyanure cuivreux.

Le diéthylnitrile-2.4-anisol, très soluble dans l'alcool chaud et l'acétone, cristallise en prismes ; F. 70°, 6.

Ce corps réagit sur la potasse en solution alcoolique en donnant le diéthylolque-2.4-anisol :



qui cristallise en solution hydro-alcoolique en aiguille ; F. 174° ; rendement, 80 0/0.

Pour obtenir les esters méthyllique et éthylique de cet acide on sature une solution alcoolique (maintenue vers zéro degré) du nitrile par un courant de gaz chlorhydrique. Ces esters sont liquides et présentent les constantes suivantes :

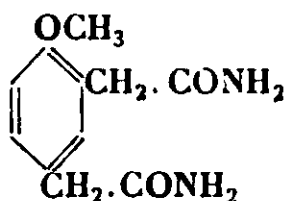
Ester méthyllique : Eb_{42} : 201–202° ; $n_D^{21} = 1,5160$; $d_4^{21} = 1,1827$.

Ester éthylique : Eb_{49} : 215–217° ; $n_D^{22} = 1,5032$; $d_4^{22} = 1,1218$.

Ils sont obtenus avec un rendement de 50 0/0.

La diéthylamide-2.4 anisol est obtenue en dissolvant le dinitrile dans une solution concentrée d'acide sulfurique, puis en précipitant par l'eau.

La diéthylamide-2.4 anisol :



soluble dans l'eau bouillante, cristallise en aiguilles ; F. 222° (fusion instantanée).

Sur les chloropinanes, par MM. Georges BRUS et G. BONNET.

Nous avons signalé dans de précédentes communications (*Bull. Soc. Chim.*, 1936, [5], t. 3, p. 50 et p. 952), que l'action de Cl_2 sur une molécule de pinane $C_{10}H_{18}$, à la température ordinaire, sans catalyseur, mais au soleil ou à une lumière intense, donne : env. 30 0/0 de pinane inaltéré ; 20 0/0 de chloro-2-pinane, de rotation de signe contraire de celle du pinane initial ; 20 0/0 de chloro-7-pinane, de rotation de même signe que celle du pinane initial et 12 0/0 d'un dérivé dichloré de rotation de signe contraire de celle du pinane initial. Ainsi, à partir d'un pinane $\alpha_D = +20^{\circ},45$ la rotation (sur 1 dm.) du chloro-2-pinane est $\alpha_D = -5^{\circ},5$; celle du chloro-7-pinane : $\alpha_D = +10^{\circ},0$ et celle du dérivé dichloré : $\alpha_D = -12^{\circ},8$.

En présence d'iode (ou de Cl_3Fe) comme catalyseurs, la chloruration donne des résultats différents.

Par action d'une molécule Cl_2 sur une molécule $C_{10}H_{18}$ à la température ordinaire et à l'obscurité, le rendement en monochlorures est beaucoup plus faible : 16 0/0 env. ; 50 0/0 du pinane restent inaltérés, tandis qu'il se forme 34 0/0 de dérivés di- et polychlorés.

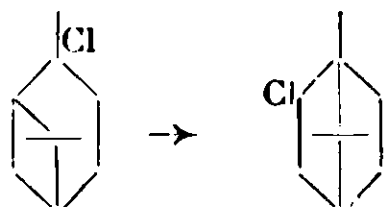
Les rotations des fractions successives provenant de la distillation du produit de chloruration, sont toutes du même signe que celle du pinane initial : la courbe représentant leurs variations présente simplement un minimum ($\alpha_D = +7^{\circ},1$ pour un pinane de $\alpha_D = +20^{\circ},5$) correspondant à une fraction en $C_{10}H_{17}Cl$.

Les premières fractions de monochlorures, distillant entre 51 et 52° sous 2,5 mm. de Hg, cristallisent partiellement. Après distillation fractionnée et cryolyse, nous avons obtenu un monochlorure

cristallisé avec un rendement de 6 0/0 env. et un monochlorure liquide, avec un rendement de 10 0/0,

Le chlorure cristallisé est du *chlorure de bornyle* (F. 125°). Il a été déchlorhydraté par C_6H_5OK en *camphène*, qui a été identifié par par son spectre Raman, et par ses constantes (E_b : 158-160°; $\alpha_D = +40^\circ,7$, $n_D^{15} = 1,4732$; $d_4^{15} = 0,8728$; R.M. : calc. = 44,05, trouvée = 44,02) et par sa transformation en isobornéol, F. 211°.

La formation du chlorure de bornyle s'explique aisément : en présence d'iode, Cl se substitue dans le pinane, en position 1; le *chloro-1-pinane* ainsi formé, identique au *chlorhydrate tertiaire* qui s'obtient à très basse température par action de ClH sur le pinène ou de Cl_3P sur l'homonopinol et dont l'instabilité est bien connue, s'isomérise en chlorure de bornyle :



Le chlorure liquide a pour constantes : $\alpha_D = +5^\circ,74$; $\alpha_D = +6^\circ,56$; $n_D^{15} = 1,4842$; $d_4^{15} = 1,0035$; R. M. : calc. 49,27, trouvée : 49,02; Cl 0/0 : calc. pour $C_{10}H_{17}Cl$: 20,57, trouvé : 20,49,

Bien que ce chlorure retienne vraisemblablement de petites quantités de chlorure de bornyle en dissolution, son spectre Raman nous a permis de l'identifier avec le *chloro-2-pinane*.

Nous n'avons pas constaté la présence du *chloro-7-pinane*, dont la formation paraît due à l'action de la lumière, qui oriente la substitution de Cl dans le groupe $-CH_3$.

Le rendement en chlorure de bornyle diminue et tombe à 2 0/0 env., tandis que le rendement en chloro-2-pinane augmente jusqu'à 30 0/0 env., si la chloruration en présence d'iode se fait à la lumière du jour.

Une élévation de température jusqu'à 100°, produit un effet contraire.

Action du rhodane sur les phénols, par MM. Georges BRUS et Pierre MESNARD.

Les indices de rhodane des différents phénols conduisent à admettre la formation de dérivés de substitution; nous avons préparé quelques *rhodano-phénols* par action directe de $(SCN)_2$ libre, en solution dans l'éther ou CCl_4 . Les rendements sont d'environ 40 0/0 de la théorie.

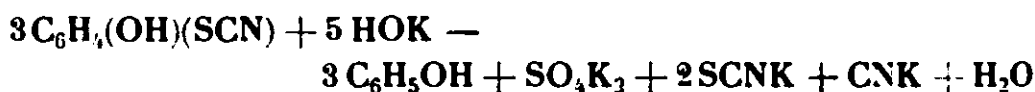
Les rhodano-phénols sont transformés par action de la potasse en solution aqueuse concentrée (50 g. de HOK dans 50 g. d'eau) à froid, en polyphénols, résultant du remplacement de $-(SCN)$ par $-(OH)$; cette réaction permet de déterminer leur constitution : $-(SCN)$ se substitue de préférence en *para* ou en *ortho* par rapport à $-(OH)$.

MONOPHÉNOLS. — Le *p-rhodanophénol*, $C_6H_4(OH)(SCN)$ a déjà été

obtenu par Söderbäck (*Ann.*, 1918, 419, 217) sans preuve formelle de sa constitution. Tables jaunes F. 53-54°, solubles dans l'eau bouillante et les solvants organiques. S 0/0 : calc. 21,19, trouvé : 20,92.

Par réduction avec l'amalgame de Na, le rhodanophénol est transformé en phénol ; par action de la potasse aqueuse, il donne de l'hydroquinone.

La fusion alcaline conduit au phénol, avec formation de SO_4K_2 , SCNK , CNK , suivant une réaction que l'on peut formuler :



Rhodanocrésols. Les 3 crésols donnent chacun un dérivé monorhodané.

a) L'*o*-crésol donne le *rhodano-5-crésol-2* : $\text{CH}_3\text{.C}_6\text{H}_3(\text{OH})^{(2)}(\text{SCN})^{(1)}$, cristaux F. 61°; S 0/0 : calc. 19,39 ; trouvé 19,12.

La potasse aqueuse transforme ce dérivé en *toluhydroquinone* $\text{CH}_3\text{.C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2^{(2,3)}$; F. 124°; OH 0/0 : calc. 27,4 ; trouvé 26,9 (Zerevitinoff).

b) Le *m*-crésol conduit au *rhodano-6-crésol-3* : $\text{CH}_3\text{.C}_6\text{H}_3(\text{OH})^{(3)}(\text{SCN})^{(1)}$, cristaux, F. 66° ; S 0/0 : 19,1 ; transformé par HOK aqueuse en *toluhydroquinone* identique à la précédente.

c) Le *p*-crésol donne le *rhodano-3-crésol-4* : $\text{CH}_3\text{.C}_6\text{H}_3(\text{OH})^{(4)}(\text{SCN})^{(1)}$, liquide ; $d_4^{18} = 1,2167$; $n_D^{18} = 1,5929$; S 0/0 : 19,3 ; transformé par HOK aqueuse en *homopyrocatechine* $\text{CH}_3\text{.C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2^{(3,4)}$, F. 51° ; OH 0/0 : 27,1.

DIPHÉNOLS. — Tandis que la pyrocatechine ne donne qu'un dérivé monorhodané, la résorcine et l'hydroquinone conduisent à des dérivés dirhodanés.

a) *Rhodano-4-pyrocatechine*. $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2^{(1,2)}(\text{SCN})^{(4)}$, cristaux F. 143° ; S 0/0 : calc. 19,16, trouvé 19,15 ; transformé par HOK aqueuse en *oxyhydroquinone* F. 140°.

b) *Di-rhodano-2.6-résorcine*. $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2^{(1,3)}(\text{SCN})_2^{(4,6)}$, aiguilles F. 158° (déc.) ; S 0/0 : calc. 28,57, trouvé 28,6 ; transformé par HOK aqueuse en *sym. tétraoxybenzène* $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_4^{(1,2,4,5)}$, F. 215°, tétraacétate F. 217°, OH 0/0 : calc. 47,8, trouvé 47,6.

c) *Di-rhodano-2.3-hydroquinone* $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2^{(1,4)}(\text{SCN})_2^{(2,3)}$, aiguilles, déc. 180° ; S 0/0 : 28,2 ; transformé par HOK aqueuse en *(1.2.3.4)-tétraoxybenzène* (apionol) F. 161°, tétraacétate F. 136° ; OH 0/0 : 47,3.

TRIPHÉNOLS. — Le pyrogallol, l'oxyhydroquinone et la phloroglucine, donnent chacun un dérivé trirhodané :

Tri-rhodano-pyrogallol $\text{C}_6(\text{OH})_3^{(1,2,3)}(\text{SCN})_3^{(4,5,6)}$, aiguilles, déc. 185°, S 0/0 : calc. 32,32, trouvé 31,9.

Tri-rhodano-oxyquinone $C_6(OH)_3 \cdot (SCN)_3$ ^{(1.2.4) (3.5.6)}, aiguilles, déc. 170°; S 0/0 : 32,2.

Tri-rhodano-phloroglucine $C_6(OH)_3 \cdot (SCN)_3$ ^{(1.3.5) (2.4.6)}, aiguilles, déc. 225°; S 0/0 : 31,8.

Par action de la potasse aqueuse, ces trois dérivés ont été transformés en *hexaoxybenzène* $C_6(OH)_6$, aiguilles déc. 200°; hexaacétate F. 203°; OH 0/0 : calc. 58,62, trouvé 57,9

Les *éthers oxydes de phénols* ne donnent pas de dérivés de substitution avec $(SCN)_2$ (anisol). Les *éthers oxydes de phénol à chaîne latérale éthylénique* fixent $(SCN)_2$ normalement sur celle-ci. Ainsi, le *safrol* a un indice de rhodane de 156,1 (théorie : 156,8), l'*estragol* un indice de 171,1 (théorie : 171,6).

La présence d'un oxhydryle phenolique est donc nécessaire pour que la substitution de $-(SCN)$ dans le noyau aromatique soit possible. Nous verrons dans une prochaine communication que celle du groupe $-NH_2$ rend également possible cette substitution.

Tous nos essais de substitution directe du rhodane dans le *benzène* ont jusqu'ici échoué (action des catalyseurs, des rayons U. V.); il en est de même des essais de double décomposition entre le chloro ou le bromo-benzène et un sulfocyanate.

Sur l'essence de cracking de la colophane,
par MM. Georges Bars et J. Brodschi.

Le cracking de la colophane en phase vapeurs, sur divers catalyseurs (cuivre, alumine, silicagel), à des températures comprises entre 501° et 700° donne, à côté d'un faible 0/0 d'eau et d'acides organiques, 3 catégories de produits : des gaz, une essence distillant entre 30° et 200° et des huiles distillant au-dessus de 200°; leurs proportions varient avec les conditions du cracking : température, catalyseur, débit de la colophane fondue.

Avec nos appareils, le rendement maximum en essence légère, produit le plus intéressant, est atteint sur Cu, à 600°, avec un débit de colophane fondue de 200 g./h. ; il est de 22,5 0/0 du poids de la colophane. Obtenu avec un simple tube de cracking de un mètre de longueur, il est certain que ce rendement serait augmenté avec un appareil industriel permettant une circulation continue des produits, après désessenciement.

L'essence 30°-200° ($d_4^{20} = 0,810$) est constituée de 55 0/0 d'*aromatiques* (benzène 7,6 0/0, toluène 13 0/0, xylène 13,5 0/0, cumène et pseudocumène 9,5 0/0, cymène 11,4 0/0) et de 45 0/0 de *cyclohexadiéniques*. La proportion des aromatiques augmente quand la température s'élève, passant de 40 0/0 à 500°, à 55 0/0 à 600° et à 76 0/0 à 700° sur le même catalyseur et avec le même débit. La déshydrogénation des cyclohexadiéniques en aromatiques a été réalisée sur charbon actif platiné à 300°.

L'essence a un pouvoir calorifique de 10.400 cal. et un *indice d'octane* de 130. Cet indice d'octane, très élevé, permet d'envisager son utilisation comme carburant antidétonant pour augmenter par mélange l'indice d'octane des essences ordinaires.

A un autre point de vue, cette essence peut fournir en temps de guerre un appoint de carbures aromatiques nitrables.

Les gaz, mélanges de CO_2 , CO , H_2 , C_nH_{2n} (env. 15 0/0) et $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ (env. 50 0/0), représentent dans les conditions ci-dessus, 38,5 0/0 de la colophane.

Leur richesse en C, après enlèvement de CO et CO_2 , a été déterminée à la colonne de Van Dyck : C_4 néant ; C_3 13,9 0/0 ; plus légers 86,1 0/0.

Leur pouvoir calorifique est de 7,400 calories au m^3 .

La proportion de colophane transformée en gaz augmente fortement avec la température, passant de 28,5 0/0 à 500° sur Cu, à 52 0/0 à 700° sur le même catalyseur et pour le même débit ; les $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, à 700° sont constitués presque uniquement de CH_4 .

Des huiles distillant au-dessus de 200°, les produits suivants ont été isolés par distillation fractionnée à l'état cristallisé : *naphtalène*, *phénanthrène*, *rétène*, *anthracène*. Les huiles qui les accompagnent sont un mélange de leurs hydrures et homologues ; ainsi, les huiles accompagnant le naphtalène ont été déshydrogénées sur charbon platiné à 300° en naphtalène.

Le 0/0 de produits solides obtenus est d'autant plus élevé que la température est plus haute, le débit plus faible et l'activité déshydrogénante du catalyseur plus grande. Leurs proportions relatives varient aussi avec les conditions du cracking : le phénanthrène et le rétène dominent vers 500°, le naphtalène et le phénanthrène se forment surtout vers 700°.

Les acides résiniques dont le mélange constitue la colophane étant des acides méthyl-orthohydroréténecarboniques, leur décarboxylation, leur déshydrogénation plus ou moins avancée et la scission de leurs chaînes latérales expliquent la formation du rétène, du phénanthrène, de leurs hydrures et homologues qui conservent tous le même cycle.

La rupture du noyau hydrophénanthréniqne conduit à des carbures hydroaromatiques dont la déshydrogénation donne des aromatiques.

Le naphtalène et l'anthracène se forment par synthèse pyrogénée à partir des aromatiques et des éthyléniques préalablement formés par cracking.

Dosage des graisses dans la farine et dans le pain,
par M. R. CASTAGNOU.

Les graisses existent dans le grain de blé et dans les farines à un taux faible, inférieur à 2 0/0 pour le grain de blé considéré à l'état sec, et voisin de 1 0/0 pour les farines. Cependant elles jouent un rôle important mis en évidence notamment par Balland, Fleurent. Dangoumau tant au cours de la conservation des farines que pendant les opérations de la panification. En outre leur fraction insaponifiable possède d'intéressantes propriétés biologiques (vitamines liposolubles A. D. E.). Leur dosage a longtemps reposé sur l'extraction par solvant volatil, par simple entraînement • per

descensum », méthode dite d'Arpiu. Ce procédé donne des résultats rapides suffisamment constants pour la pratique, mais il n'est ni rigoureux, ni spécifique : une amélioration consiste à traiter la farine, séchée seulement pendant 4 heures à 100°, dans l'appareil de Soxhlet par l'éther anhydre. Un chauffage plus prolongé dissimule les graisses à l'action du solvant. Cependant cette méthode ne permet pas de retrouver dans le pain les lipides dosés dans la farine.

Par méthode d'hydrolyse acide, préconisée par les analystes américains et dont nous avons précisé les conditions opératoires nous avons pu doser les graisses de la farine et les retrouver exactement dans les pains en provenant. Les teneurs en matières solubles dans les solvants des graisses sont ici notablement supérieures à celles précédemment trouvées par les anciennes méthodes. Il reste à caractériser exactement la nature de ces matières. Ce travail est actuellement en cours.

Société chimique de France. — Section de Lille

SÉANCE DU 8 JUILLET 1938.

Présidence de M. LEFEBVRE, Président.

Préparation d'homologues supérieurs de l'acide acétylsalicylique ;
par M. A. LESPAGNOL et M^{lle} BAR.

Les auteurs de cette communication ont préparé des homologues supérieurs de l'acide acétylsalicylique et étudié leur vitesse d'hydrolyse en solution aqueuse à l'ébullition. Leurs expériences — qui ont porté sur les acides acétylsalicylique, acétylorthocrésotique, acétoxy-2-allyl-3 benzoïque, acétylorthothymotique, acétoxy-2-butyl(*tert.*)-3-méthyl-6 benzoïque — montrent qu'un groupe substituant placé en ortho du groupe acétoxy et en méta du carboxyle diminue la facilité d'hydrolyse en créant un « empêchement stérique ». Conformément à ce que l'on constate généralement, cette action inhibitrice croît avec l'importance et la ramification du substituant.

Sur la différence de réactivité de l'hydroxyle, dans les alcools, primaires, secondaires, tertiaires, les phénols et les naphthols ; par M. l'abbé A. LEMAN.

L'étude de la vitesse de *phtalisation* pyridinique à chaud (suivant la technique Sabetay-Naves), permet de classer, dès l'abord, en

deux groupes très distincts : d'une part, alcools primaires et secondaires ; d'autre part, alcools tertiaires, phénols et naphhtols.

Dans le *premier groupe*, l'estérification est facile ; par exemple, après action à 100°, pendant 1 heure d'une solution de 20 g. d'anhydride phtalique dans 400 cm³ de pyridine, les taux de phtalisation sont d'environ : alcools primaires : éthylique 84 0/0, butylique et isobutylique, 78 0/0 ; alcool butylique secondaire, 71 0/0.

Dans le *deuxième groupe*, l'estérification est, au contraire très difficile : 5 0/0 dans le cas de l'alcool butylique tertiaire, pratiquement nulle dans le cas du phénol, des trois dihydrooxybenzènes, des naphhtols α et β . Pour ce dernier dérivé, elle est nulle à froid, à 100°, à 130-140° (température d'ébullition du mélange).

On pourrait expliquer la différence d'action des anhydrides benzoïque et phtalique par la facilité plus ou moins grande de l'ionisation des doubles liaisons, C=O.

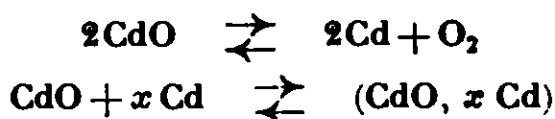
Etude d'un cas de corrosion fissurante ; par M. R. REILLER.

L'auteur décrit une corrosion intergranulaire fissurante dans le cas de la soudure de deux tôles d'acier inoxydable. Il montre comment l'analyse thermomagnétique peut apporter des renseignements qui complètent utilement l'examen micrographique.

Etude de la stabilisation de l'oxyde de cadmium par insertion d'atomes de cadmium dans son réseau ; par M. R. FAIVRE.

Dans une récente publication (1) nous avons mis en évidence la formation de solutions solides d'insertion de cadminm dans l'oxyde de cadmium par simple chauffage de ce dernier à une température supérieure à 400° sous un vide constamment maintenu par pompage.

Ce mode de formation peut se représenter par le schéma suivant :



Le cadmium libéré par dissociation entre en solution solide dans l'oxyde restant.

Nous avons étendu ce résultat vers les basses températures par des mesures de pression d'oxygène. Nous avons pu montrer ainsi que dans des conditions convenables, le système est divariant, ce qui implique l'existence d'une phase solide unique et que la tension de dissociation de la solution solide formée décroît très rapidement lorsque sa teneur x en cadmium augmente. On arrive ainsi à une solution solide à faible teneur (quelques atomes de Cd pour 100 molécules de CdO) qui est pratiquement indissociable.

L'insertion d'atomes de cadmium dans le réseau de CdO le stabilise donc fortement. C'est ce phénomène qui explique la réputation de stabilité que l'on a faite à cet oxyde.

(1) R. FAIVRE et A. MICHEL. *C. R.*, 1938, 207, 159.

Sur le « corps noir » du magnésium.

M. G. CHAUDRON en son nom et en celui de M. A. MICHEL communique ce qui suit :

Si, lors d'une sublimation de magnésium, les vapeurs sont condensées à une température voisine de l'ambiante, on obtient un métal particulièrement actif qui s'oxyde très rapidement à l'air dès la température ordinaire. Il se forme un « corps noir » qu'on a reconnu être de l'hydrate de magnésium $[\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-brucite}]$ contenant un excès de magnésium. Ce magnésium est masqué car il n'est pas possible de l'extraire par action du bromure d'éthyle en solution étherée.

Par l'analyse thermique, on distingue nettement ce corps noir de la brucite pure. Par étude aux rayons X, il n'est pas possible de saisir une variation de paramètre du réseau, car ce composé est microcristallin et donne des raies très floues.

Par analogie avec ce qui vient d'être établi par M. R. Faivre dans le cas de CdO (1), on peut penser que les atomes de magnésium supplémentaires sont placés en insertion dans le réseau de la brucite.

Rôle des additions de métaux alcalins dans les catalyseurs au fer utilisés dans la synthèse Fischer,

M. LE CLERC communique les résultats suivants :

Le carbonate de potassium utilisé par Fischer pour activer les catalyseurs au fer peut être remplacé par du carbonate de sodium, rubidium, caesium, lithium et du nitrate de glucinium, sans qu'il y ait modification du rendement ni de la nature des produits obtenus. On a encore, comme dans le cas du carbonate de potassium (2), stabilisation de $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$ par formation de la solution solide limite dont le point de Curie est dans tous les cas à 250° , température qui précisément est celle de catalyse.

De plus, il est possible d'éliminer par hydrolyse le stabilisant sans affecter le point de Curie ni les propriétés catalytiques (3). Mais alors un chauffage même rapide à 500° suffit à détruire le sesquioxyde cubique et avec lui disparaît la forte activité catalytique.

La grande activité électronique qui se manifeste au point de Curie expliquerait qu'à cette température les effets catalytiques sont fortement augmentés, les électrons libres jouant en effet un rôle important dans le mécanisme de l'adsorption et de l'activation.

(1) R. FAIVRE et A. MICHEL, *Loc. cit.*

(2) LEFEBVRE et LE CLERC, *C. R.*, 1936, 203, 1378.

3) MICHEL, Thèse Paris, 1937.

Application de l'effet Raman à l'identification d'halogénures mixtes et d'halogénocyanure mercurique.

M^{lle} DELWAULLE expose les résultats de travaux poursuivis en commun avec M. F. FRANÇOIS :

Lorsqu'on dissout dans l'eau ou dans les alcools méthylique ou éthylique, à la fois deux halogénures mercuriques, ou du cyanure mercurique et un halogénure, le spectre Raman de la solution obtenue présente à côté des fréquences ν_1 caractéristique de l'un des halogénures et ν_2 caractéristique de l'autre, deux autres raies ν'_1 et ν'_2 . Des considérations exposées par ailleurs (*C. R. Acad. Sc.*) conduisent à considérer qu'il existe dans les solutions un état d'équilibre :



La molécule $XHgY$ est caractérisée par les 2 fréquences principales ν'_1 et ν'_2 . Alors que ν_1 caractérisait la liaison $Hg-X$ dans $X-Hg-X$, ν'_1 caractérise la même liaison dans $X-Hg-Y$, et il en est de même pour ν_2 et ν'_2 .

Pour X donné ν' varie avec la nature de Y . Par exemple, pour $IHgY$ les fréquences correspondant aux liaisons $Hg-I$ sont 191 cm^{-1} pour $Y=CN$, 187 cm^{-1} pour $Y=Cl$, 168 cm^{-1} pour $Y=Br$, et 150 cm^{-1} pour $Y=I$.

Les constantes des différents équilibres n'ont pas encore été déterminées, mais on peut dire dès maintenant que pour un même substituant X , $k = \frac{C^2_{XHgY}}{C_{HgX_2} \cdot C_{HgY_2}}$ décroît si l'on adopte pour Y un halogène de plus en plus différent de X .

En vue d'identifier les produits de l'évaporation de solutions contenant deux halogénures l'étude des systèmes $Cl_2Hg \cdot (CN)_2Hg \cdot CH_3OH$ et $Cl_2Hg \cdot Br_2Hg \cdot C_2H_5OH$ a été faite par la méthode des restes de Schreinemackers, cette étude sera publiée au *Bulletin*.

Structure des ions complexes donnés par les solutions de plusieurs halogénures de cadmium et de mercure.

Communication de M. J. WIEMANN.

Dans plusieurs notes précédentes en collaboration avec M^{lle} M. L. Dewaulle et M. F. François, l'auteur a montré l'existence en solution, d'ions complexes du type $(XY_3)^-$ et $(XY_4)^{--}$ donnés par les halogénures de cadmium et de mercure du type XY_2 , pris soit seuls, soit en présence d'halogénures alcalins. A chaque ion on a pu attribuer deux raies, par exemple à $(CdI_4)^{--}$ les raies de fréquence $\nu_1 = 116$ et $\nu_2 = 47$.

En comparant la position des raies données par les molécules XY_3 et XY_4 , on constate que seules la structure pyramidale pour l'ion $(XY_3)^-$ et la structure tétraédrique pour l'ion $(XY_4)^{--}$ peuvent être mises en accord avec les résultats trouvés : pour ces structures

en effet, on trouve quatre raies groupées en deux doublets, et il arrive qu'un doublet se réduise à une raie, comme, par exemple, pour Cl_3Bi ; ici vu le poids atomique élevé de l'atome Y, les deux doublets seraient ramenés à deux raies. Une étude de la polarisation des raies obtenues est entreprise pour vérifier cette structure.

Propriétés des oxydes cubiques provenant de l'oxydation des magnétites substitués ; par M. J. BÉNARD.

M. J. BÉNARD dans un travail antérieur (1) a montré qu'il existait des solutions solides entre la magnétite et certains ferrites métalliques. Le paramètre cristallin et le point de Curie varient d'une façon continue entre la magnétite et le ferrite (Mg, Co, Ni).

On sait que la magnétite se transforme par oxydation à basse température en $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$ (variété cubique fortement ferromagnétique), dont le réseau cristallin est analogue à celui des spinelles. La fixation de l'oxygène se fait sans changement de système cristallin. Les solutions solides mixtes (magnétites substituées) peuvent également être oxydées sans changement de structure. Ces oxydes sont doués d'un point de Curie nettement inférieur à celui du sesquioxyde cubique pur : ils sont très stables, analogues aux oxydes décrits par Michel dans lesquels la substitution est faite par des ions alcalins (2), oxydes dont Le Clerc dans cette même séance a souligné l'intérêt au point de vue catalytique.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 8 JUILLET 1938.

Présidence de M. MOUNIER, Président.

Sur l'action de l'anhydride sélénieux sur la pulégone.

M^{lle} Germaine CAUQUIL fait connaître les premiers résultats obtenus dans l'oxydation de la pulégone par l'anhydride sélénieux dans divers solvants. Un traitement à la potasse à 20 0/0 permet de séparer la pulégone non attaquée, ainsi que certains produits neutres. La liqueur alcaline, après acidification, donne un mélange dont on isole, par distillation fractionnée dans le vide : la 1-méthylsopropylidène-4-cyclohexanedione-2.3 ; liquide légèrement coloré en jaune, bouillant à 154° sous 17 mm. ($d_4^{20} = 1,1045$; $n_D^{20} = 1,5217$; ρ_4^{20} M. trouvé : 46,40 ; calculée pour $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$, énol, 46,82 ; dione 45,75 ;

(1) J. BÉNARD et G. CHAUDRON, *C. R.*, 1937, 204, 766.

(2) A. MICHEL, Thèse Paris, 1937.

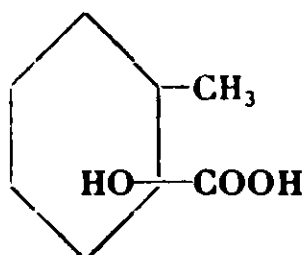
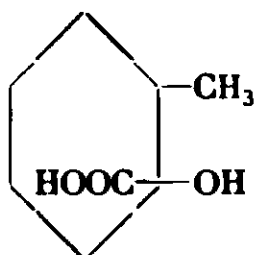
$[\alpha]_{5461} = +5,07$; H 0/0, trouvé 8,35; C 0/0 trouvé 72; calculé pour $C_{10}H_{18}O_2$; H 0/0 8,43; C 0/0 72,20. Semicarbazone F. 269°. Ce composé colore très fortement le perchlorure de fer.

Son oxydation par l'eau oxygénée en milieu potassique fournit un mélange d'acides parmi lesquels on a pu caractérisé l'acide 2-méthyl-glutarique, F. 76°.

Du mélange de produits acides résultant de l'oxydation par SeO_2 , on a également retiré un produit cristallisé en belles aiguilles F. 186°, qui paraît être la trione correspondant à la pulégone.

Sur l'obtention des deux acides méthyl-2-cyclohexanol-1-carbonique-1 stéréoisomères.

M. Marcel Godchaot et M^{lle} G. CAUQUIL font connaître les résultats qu'ils ont obtenus dans l'action du cyanure de potassium sur la combinaison bisulfite de la méthyl-2-cyclohexane. A froid on obtient une cyanhydrine brute que l'on traite à 100° par l'acide chlorhydrique concentré. On retire ainsi après traitement approprié: un mélange (20 0/0 environ) d'acide méthyl-2-cyclohexanol-1-carbonique-1 qui par cristallisations fractionnées dans le benzène et l'éther de pétrole fournit les deux acides stéréoisomères l'un F. 109°, déjà connu, et l'autre F. 70°, non isolé jusqu'ici, et répondant respectivement à la constitution.

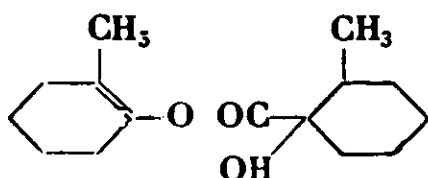


L'acide, F. 70°, donne un ester méthylique Eb_{15} : 89-90°; $d_4^{20} = 1,0245$; $n_D^{20} = 1,4551$; R. M. trouvé: 45,56, calculée pour $C_9H_{16}O_3$: 44,74; son anilide est fusible à 84°.

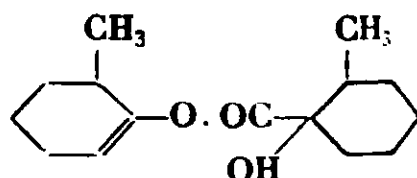
L'acide, F. 109° donne un ester méthylique Eb_{15} : 99°; $d_4^{20} = 1,0468$; $n_D^{20} = 1,4553$; R. M. trouvée: 44,63; anilide F. 129°.

La fraction importante de produits neutres, très sirupeux, assez colorés et résultant de condensation de plusieurs molécules cyclohexaniques entre elles, traitée par une solution de potasse à 30 0 à l'ébullition, donne la méthyl-2-cyclohexanone et l'acide méthyl-2-cyclohexanol-1-carbonique-1 fusible à 109°.

Ce fait permet d'attribuer vraisemblablement à ces produits condensés, ou tout au moins à une fraction d'entre eux, une constitution résultant de l'union de deux molécules d'acide avec élimination d'eau et d'acide formique.

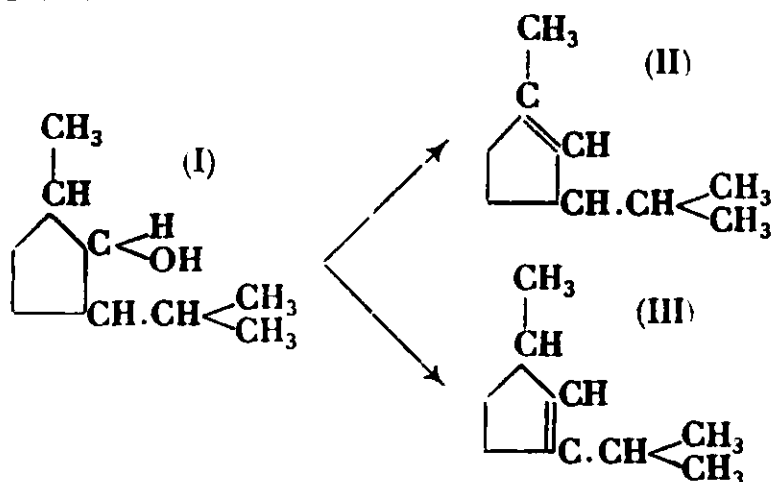


ou



« Sur la déshydratation de deux dihydrocamphorols stéréoisomères et la structure de la cétone correspondante » ;
par M. Raymond CALAS.

Par déshydratation, le 1-méthylisopropyl-3-cyclopentanol-2 ou dihydrocamphorol (I) peut théoriquement donner soit le 1-méthylisopropyl-3-cyclopentène- Δ_1 (II), soit le 1-méthylisopropyl-3-cyclopentène- Δ_2 (III).



Divers auteurs (1) ont réalisé cette opération et indiqué que l'on obtenait bien un hydrocarbure C_9H_{16} , sans préciser du reste sa constitution. Or nous avons montré récemment (2) que le dihydrocamphorol obtenu par ces auteurs et par nous-même était un mélange de deux stéréoisomères *cis* et *trans* correspondant à une même cétone, semicarbazone F. 198°. Le but de cette communication est de faire connaître que la déshydratation séparée de ces deux alcools par la chaleur, en présence d'anhydride phtalique, fournit dans les deux cas un seul et même carbure C_9H_{16} présentant les propriétés suivantes :

Eb_{760} : 138-139°, $d_4^{20} = 0,7935$; $n_D^{20} = 1,4435$. — R. M. trouvée : 41,45. — R. M. calculée pour C_9H_{16} : 41,40. — $n_{16} = 0,007239$.

$\gamma_{18} = 27,8$ dynes/cm. Parachor trouvé : 358. Parachor calculé pour C_9H_{16} : 348,5. Son nitrosochlorure purifié par cristallisation dans l'alcool méthylique, F. 119°, donne lui-même un nitrol-pipéridide, F. 161°.

Ce produit doit être le 1-méthylisopropyl-3-cyclopentène- Δ_1 (II), car son isomère le 1-méthylisopropyl-3-cyclopentène- Δ_2 (III), ou pmlégène, préparé par Wallach qui a bien établi sa constitution (3), donne un nitrosochlorure F. 75° et un nitrol-pipéridide F. 106°.

Cette déshydratation peut permettre d'attribuer la structure *cis* à la dihydrocamphorone dont dérivent les deux alcools étudiés. L'auteur fait connaître les arguments en faveur de cette constitution. Un prochain mémoire développera ces conclusions.

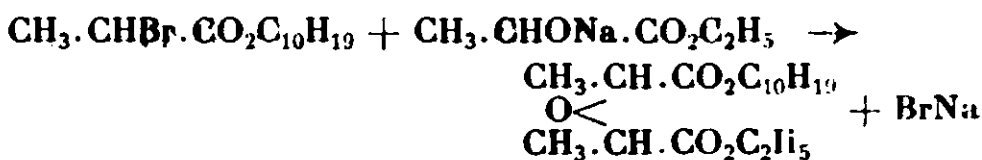
(1) SEMMLER et SCHOELLER, *Ber.*, 1904, 37, 236. — GODCHOT et TABOURY, *C. R.*, 1913, 156, 471.

(2) R. CALAS, *C. R.*, 1927, 204, 984.

(3) WALLACH, COLLMANN et THESDORF, *Ann.* 1903, 327, 131.

Sur une tentative d'obtention d'un diacide-éther optiquement actif en milieu asymétrique ; par MM. M. Godchot et P. VIÈLES.

Les dilactylates mixtes d'éthyle et de 1-menthyle ont été préparés selon la réaction :



qui conduit à un mélange des deux esters correspondant aux acides dilactyliques (*d + l*) et inactif indédoublable (*i*). Leur saponification par un excès de soude alcoolique fournit un sel disodique *inactif*. Ce sel est celui du seul acide (*d + l*), par suite d'une isomérisation de l'acide (*i*) en acide (*d + l*) sous l'action d'un excès de soude. Attendu que les dérivés dilactyliques actifs ne subissent pas de racémisation appréciable en milieu modérément basique, l'obtention d'un sel optiquement inactif montre que la présence d'un agent asymétrique comme le menthol n'oriente pas l'isomérisation de l'acide (*i*) vers la formation privilégiée de l'un ou de l'autre des deux acides dilactyliques inverses optiques.

Un mémoire plus détaillé est envoyé au *Bulletin*.

Sur la diglycolimide et ses homologues ; par M. P. VIÈLES.

a) La *diglycolimide* est connue depuis fort longtemps et diverses préparations en ont été indiquées. L'auteur l'a obtenue à son tour en distillant sous pression réduite le diglycelate neutre d'ammonium : il s'élimine de l'eau et de l'ammoniac et on recueille l'imide pratiquement pure ; le tube de dégagement doit être large et chauffé pour éviter son obstruction par l'imide qui cristallise spontanément.

Le diglycolate diammoniacal s'obtient à l'état pur en envoyant un courant d'ammoniac dans une solution éthéro-alcoolique d'acide diglycolique. Traitées par la soude alcoolique à froid, les solutions alcooliques de cette imide fournissant un précipité de dérivé sodé $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{NNa}$.

b) (*d + l*) *méthylglycolimide*, Jungfleisch et Godchot (*C. R.*, 1907, 145, 70) avaient obtenu cette imide par l'action de l'ammoniac sur l'anhydride méthyldiglycolique, sous forme d'une masse vitreuse.

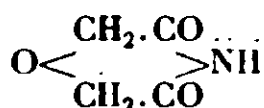
Le mode opératoire précédent appliqué à la (*d + l*) méthyldiglycoldiamide décrite par Godchot et l'auteur (*Bull. Soc. Chim.*, 1937, 5, 939) a fourni, avec un rendement à peu près quantitatif, la diglycolimide cristallisant spontanément en aiguilles F. 48°, très soluble dans l'eau et beaucoup plus soluble dans les solvants organiques que la diglycolimide. En solution alcoolique, la soude alcoolique provoque la précipitation du dérivé sodé $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3\text{NNa}$.

c) (*d + l*) *dilactylimides*, Jungfleisch et Godchot avaient également décrit cette imide (*C. R.*, 1907, 145, 70) dont l'étude a été faite de façon plus complète et publiée antérieurement par l'auteur

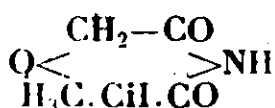
(Ann. Chim., XI, 1935, 3, 175). Il avait été constaté que les dilactyldiamides activés ($d + l$) où (l) fournissent par simple chauffage vers 230° une imide unique, F. = 122° identique à celle signalée par Jungfleisch et Godchoy et que cette imide fournit, comme les précédentes un dérivé sodé insoluble $C_6H_5O_3NNa$, en présence de soude alcoolique à froid.

Par contre, l'auteur a observé par la suite que, si on distille sous pression réduite, selon le mode opératoire indiqué plus haut de la ($d + l$) dilactyldiamide, on peut isoler, dans les produits de distillation, outre une petite quantité de corps fusible à 122° , deux autres substances : l'une, en quantité prépondérante, fusible à 88° ; l'autre à 47° . Ces trois substances sont isomères, toutes trois, traitées par la quantité convenable de soude à l'ébullition; sont transformées en ($d + l$) dilactylate disodique; par contre seul, le produit déjà décrit, fusible à 122° , donne, à froid, un précipité de dérivé sodé, en présence de soude alcoolique.

L'étude plus détaillée de ces isoméries, ainsi que celle des imides optiquement active et inactive indédoublable, fera l'objet de mémoires ultérieurs.



a) Diglycolimide



b) Méthyldiglycolimide



c) Dilactylimides

Spectres Raman des poudres cristallines : étude de l'eau de cristallisation.

MM. E. CANAL et P. PEYROT, en utilisant la technique des filtres complémentaires appliquée aux poudres cristallines (C. R., 1938, 206, 1179) ont étudié quelques hydrates.

Voici les résultats obtenus dans la région $3100-3700 \text{ cm}^{-1}$ correspondant aux fréquences Raman de l'eau.

Acide oxalique, 2 aq : 3129 f, 3177 bff.

Sulfate de calcium, 2 aq : 3249 f, 3290 ff, 3400 ff, 3490 iff, 3602 f.

Chlorure de baryum, 2 aq : 3281 iff, 3331 ff, 3372 iff, 3434 iff.

Nitrate de cadmium, 4 aq : bande F de 3290 à 3326 avec maximum à 3172.

Hyposulfite de sodium, 5 aq : 3290 ff, 3377 iff, 3401 iff, 3445 ff, 3615 f.

Chlorure de strontium, 6 aq : 3221 f, 3290 f, 3291 iff, 3436 iff, 3611 ff.

Chlorure de magnésium, 6 aq : 3354 bff, 3517 bf.

Sulfate de magnésium, 7 aq : bande F de 3184 à 3548 avec maxima à 3230, 3322, 3404 et 3181.

Sulfate de zinc, 7 aq : bande F de 3151 à 3503 avec maximum à 3136.

Sulfate de sodium, 10 aq : 3276 bff, 3372 bf, 3431 bff, 3513 bf.

Alun de potassium, 24 aq : bande faible de 2973 à 3207, bande forte de 3340 à 3413 avec maximum à 3377, raie à 3571 ff.

Les résultats précédents sont donnés en nombre d'onde par cm.

= raie large ; b = bande ; ff = très faible ; f = faible ; ff = moyenne ; F = forte ; FF = très forte.

Il est curieux de constater qu'il n'y a pas deux spectres semblables même pour les corps à même nombre de molécules d'eau de cristallisation. Cependant, dans l'ensemble, nos clichés présentent deux bandes assez intenses dans la région 3100 cm^{-1} dérivant, peut-être, de la bande 3436 de l'eau liquide.

La diversité des spectres fait penser à un mode particulier de fixation de l'eau d'hydratation pour chaque corps.

En attribuant, avec J. Cabannes la raie 3654 de la vapeur, au monohydrat et les bandes de la région 3200 et 2400 cm^{-1} à des polymères, l'eau liquide peut apparaître comme l'association des molécules H_2O et des molécules $(\text{H}_2\text{O})_n$. Certains corps comme le gypse, l'hyposulfite de sodium, le chlorure de strontium et l'alun paraissent renfermer des molécules de monohydrat dans leur eau de cristallisation.

On ne retrouve pas la composante 3158 de la glace, sauf dans le cas de l'alun où une large bande s'étend en deçà et au delà de cette région.

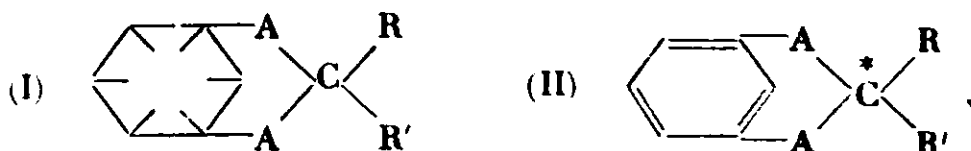
Dans l'ensemble les bandes sont moins larges et plus nettes que dans l'eau liquide.

MM. J. F. DURAND et M. MOUSSERON exposent ce qui suit :

Les formules de constitution du benzène proposées postérieurement à la formule à trois doubles liaisons, dite de Kekulé, ont eu pour objet de remplacer la symétrie *ternaire* de celle-ci par une symétrie *senaire* (formules centrique, diagonale, aux liaisons partielles, etc.). Ces formules rendent compte du fait qu'on ne connaisse qu'un seul disubstitué *ortho*, alors que la formule à trois doubles liaisons en prévoit deux.

Cependant, actuellement, l'immense majorité des propriétés physiques ou chimiques du benzène (réfraction moléculaire, parachor, etc. ; formation du triozone, de deux hexachlorures stéréoisomères, d'acide muconique par oxydation ménagée, de l'acide norcaradiène-carbonique, etc.) sont en faveur de la formule à trois doubles liaisons *fixes* (1). Et celle-ci est pleinement satisfaisante, si l'on admet que, des deux formes *ortho* théoriquement possibles, l'une est beaucoup plus stable, et seule a pu être isolée.

Considérons une fermeture effectuée en *méta* sur la molécule du benzène, de la manière suivante :

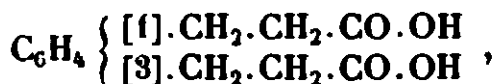


où les A représentent un seul et même radical bivalent quelconque, R et R' deux radicaux monovalents *différents*. Dans l'hypothèse [I] d'une symétrie *senaire* du noyau (formule « centrique », par exemple), la molécule a encore un plan de symétrie ; si l'on admet au contraire une symétrie *ternaire* du noyau (formule à trois doubles liaisons *fixes*), l'atome de carbone mis en évidence est asymétrique, et le corps figuré [II] pourra être dédoublé en antipodes optiques.

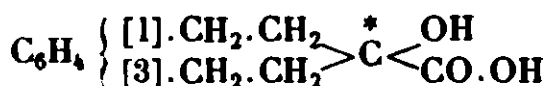
(1) L'hypothèse des doubles liaisons *oscillantes* admise par Kekulé, est traduite en somme assez exactement par la formule « centrique » de von BAEYER.

La fermeture en *méta* est d'ailleurs parfaitement réalisable, comme l'ont montré divers auteurs (2).

Pour réaliser un composé répondant aux conditions en vue, nous avons pyrolysé le sel de thorium du diacide connu :



dans l'espoir d'obtenir par action de l'acide cyanhydrique sur la cétone formée, le nitrile de l'acide-alcool



et de tenter enfin le dédoublement de cet acide.

Malheureusement, dans le produit de la pyrolyse nous n'avons pu mettre en évidence aucun corps défini, ni même caractériser la fonction cétone par ses réactifs usuels (bisulfite, semicarbaside libre). D'autres essais de fermeture, homocyclique et hétérocyclique, suivant le même schéma, ont pareillement échoué.

Nous poursuivons ces recherches.

L'arsenic dans les eaux minérales pyrénéennes ;

par MM. P. CRISTOL, J. FOURCADE, C. BÉNÉZECH et P. PÉRUS.

La teneur en arsenic des eaux minérales pyrénéennes n'a fait jusqu'à présent l'objet que d'études fragmentaires, telles celles de Jacquot et Wiliru (*Les eaux minérales de la France*, Paris, librairie Polytechnique Baudry, 1894), Delépine et Léonardon (*L'arsenic dans les eaux minérales*, *Ann. Inst. Hydrologie et Climatologie*, 1925, III, 1-24) et M^{lle} Fache (*L'arsenic dans les eaux minérales pyrénéennes*, *J. Sc. méd. de Lille*, 1934, n° 45, 475-477).

Il nous a paru intéressant de reprendre cette étude dans son ensemble au moyen de la méthode de Cribler, suivant la technique fixée par Delépine et Léonardon (*loc. cit.*). Nos analyses ont porté sur près de quatre-vingt-dix eaux, provenant de vingt stations ; nous avons constaté que 51 0/0 de ces eaux contenaient une proportion d'arsenic supérieure ou égale au minimum décelable par la technique employée (environ 0,002 mg. par litre) ; cela confirme la diffusion — bien connue — de l'arsenic dans les eaux minérales.

Parmi les eaux étudiées, les plus riches en arsenic renferment toutefois moins de 0,2 mg. par litre de cet élément (Barèges, source nouvelle : 0,17) proportion faible relativement à celle des eaux proprement arsénicales (exemple, La Bourboule : environ 6 mg. d'As par litre). On peut en conclure que pour les eaux pyrénéennes, l'action thérapeutique de l'arsenic s'exerce en rapport avec celle de l'ensemble du complexe de minéralisation.

Nous donnerons ailleurs (*Ann. Inst. Hydrologie et Climatologie*) le résultat détaillé des dosages.

(2) Voir par exemple : v. BRAUN, KARPF, v. GARN, *Ber.*, 1920, 53, 98.

Sur l'obtention des 1-méthyl 3-alcoylcyclohexanol-3 actifs :

par MM. M. MOUSSERON et R. GRANGER.

I. La 1-méthylcyclohexanone-3 active a été obtenue par traitement direct de l'essence de *Mentha Pulegium* en appliquant la technique de Zelinsky. La quantité de cétone formée par décomposition de la 1-méthyl 4-isopropylidèncyclohexanone-3 (pulégone) correspond à un rendement voisin de 70 0/0 tandis que celui-ci ne dépasse pas 40 0/0 dans la méthode de Zelinsky. Cette amélioration tient à la présence des autres constituants qui diluent le pulégone et ainsi modèrent l'action de l'acide sulfurique ; de plus, ceux-ci sont profondément attaqués et disparaissent au cours de l'opération. A partir de la pulégone en solution dans la moitié de son poids de benzène, la 1-méthylcyclohexanone-3 est préparée avec un rendement voisin de la théorie.

II. L'action des organomagnésiens sur cette cétone conduit aux 1-méthyl 3-alcoylcyclohexanols-3 actifs *cis* et *trans* dont l'un des isomères, le moins volatil, a été isolé à l'état pur. A l'exception du 1.3-diméthylcyclohexanol qui est solide (F. 67-68°), ces alcools constituent des liquides visqueux dont l'activité optique diminue avec la condensation en carbone :

	d_{25}^{25}	n_D^{25}	$[\alpha]_{25}^{25}$	$[\alpha]_{37}^{25}$	Phényl-uréthane F.
1-Méthylcyclohexanol-3.....	—	—	— 5°02	—	—
1.3-Diméthylcyclohexanol-3.....	—	—	—	—	84°
1-Méthyl-3-éthylcyclohexanol-3.....	0,905	1,4582	— 3°16	— 2°76	94°
1-Méthyl-3-propylcyclohexanol-3.....	0,899	1,4587	— 2°78	— 2°48	111°
1-Méthyl-3-butylcyclohexanol-3.....	0,895	1,4516	— 2°25	— 2°03	—

En milieu alcoolique ou benzénique, leur pouvoir rotatoire est plus élevé et croît avec le nombre d'atomes de carbone. Le rapport entre le pouvoir rotatoire spécifique du composé en solution à 4,166 g. 0/0 et le pouvoir rotatoire mesuré directement, sans solvant, pour la longueur d'onde λ_{546} , toujours supérieur à l'unité, augmente régulièrement avec le poids de la substitution :

	Ethanol		Benzène	
	$[\alpha]_{546}$	Rapport	$[\alpha]_{546}$	Rapport
1-Méthylcyclohexanol-3.....	— 3°84	0,76	— 3°06	0,76
1.3-Diméthylcyclohexanol-3.....	+ 7°32	—	+ 3°36	—
1-Méthyl-3-éthylcyclohexanol-3.....	— 3°84	1,21	— 5°16	1,63
1-Méthyl-3-propylcyclohexanol-3.....	— 4°71	1,69	— 5°52	1,96
1-Méthyl-3-butylcyclohexanol-3.....	— 4°18	1,81	— 5°52	2,45

Sur quelques carbures alicycliques actifs ;

par MM. M. MOUSSERON et R. GRANGER.

I. *1-Méthyl-3-alcoylcyclohexènes*. — La déshydratation de chacun des 1-méthyl 3-alcoylcyclohexanols-3 donne naissance à deux carbures cycléniques isomères, différant par la position de la double liaison, qui ont été parfaitement séparés par distillation frac-

tionnée. Pour les 1,3-diméthylcyclohexènes, il a été prouvé que le composé le plus actif et le moins volatil correspond à l'isomère Δ_3 , donnant par oxydation permanganique l'acide β -méthyladipique actif; par analogie, on peut admettre qu'il en est de même pour les autres carbures.

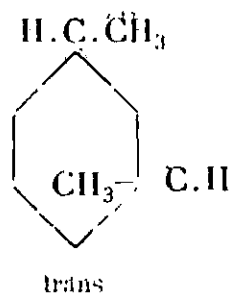
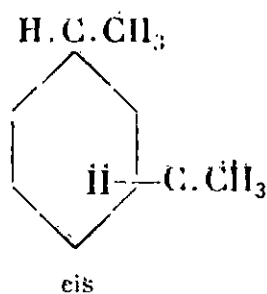
	Eb ₇₆₀	d_{25}^{25}	n_D^{25}	$[\alpha]_{340}$	$[\alpha]_{370}$	$\frac{[\alpha]_{340}}{[\alpha]_{370}}$
1-Méthylcyclohexènes.....	102°5			+ 121°11	+ 106°19	1,140
	103=104°			+ 91°90	+ 80°44	1,142
1,3-Diméthylcyclohexènes.....	127°	0,807	1,4480	+ 74°72	+ 63°30	1,144
	129°	0,803	1,4467	+ 120°19	+ 112°90	1,144
1-Méthyl-3-éthylcyclohexènes..	148°	0,820	1,4532	+ 66°17	+ 57°87	1,143
	150°	0,812	1,4527	+ 76°84	+ 67°29	1,142
1-Méthyl-3-propylcyclohexènes..	170°5	0,813	1,4533	+ 57°83	+ 50°60	1,143
	171°	0,814	1,4537	+ 77°76	+ 68°13	1,141
1-Méthyl-3-butylcyclohexènes..	180°	0,817	1,4554	+ 48°71	+ 42°71	1,140

Le pouvoir rotatoire de ces carbures, supérieur à ceux des 1-méthylcyclohexènes Δ_2 et Δ_3 pour les diméthylcyclohexènes, décroît ensuite avec le nombre d'atomes de carbone.

II. 1-Méthyl-3-alcylcyclohexanes. — Par hydrogénation au platine du mélange des 1-méthyl 3-alcylcyclohexènes isomères, on obtient les deux 1-méthyl 3-alcylcyclohexanes *cis* et *trans*, isolés ensuite par distillation fractionnée très soignée :

	Eb ₇₆₀	d_{25}^{25}	n_D^{25}	$[\alpha]_{340}$	$[\alpha]_{370}$	$\frac{[\alpha]_{340}}{[\alpha]_{370}}$
1,3-Diméthylcyclohexanes.....	119°3	0,762	1,4167	0	0	—
	123°5	0,777	1,4265	+ 1°33	+ 1°26	1,061
1-Méthyl-3-éthylcyclohexanes.....	147°3	0,783	1,4311	— 1°34	— 3°03	1,104
	148°5	0,786	1,4295	— 0°68	— 0°58	1,172
1-Méthyl-3-propylcyclohexanes.....	168°7	0,791	1,4360	— 4°39	— 3°84	1,130
	169°2	0,792	1,4320	— 1°46	— 1°26	1,158

Dans le cas du 1,3-diméthylcyclohexane, le composé *trans* est seul optiquement actif, le *cis* présentant un plan de symétrie :



La mesure du pouvoir rotatoire permettra donc d'affirmer, sans erreur possible, la configuration spatiale de chacun de ces carbures. Les résultats de ces recherches sont opposés à ceux de Miller (*Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1935, **44**, 517) qui pensait attribuer la structure *trans* à l'isomère le plus volatil. L'étude des spectres Raman et leur comparaison avec ceux de Lecomte, Piaux et Miller (*Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1936, **45**, 123) confirment la structure de ces deux carbures.

Sur quelques époxydes et amino-alcools cyclohexaniques actifs ;

par MM. M. MOUSSERON et R. GRANGER.

L'action de l'acide perbenzoloïque sur les 1-méthyl 3-alcoylcyclohexènes actifs a permis l'obtention d'une série de nouveaux époxydes actifs. Dans le groupe du 1.3-diméthylcyclohexane les deux isomères de position ont été préparés ; pour le 1-méthyl 3-éthyl et le 1-méthyl 3-propylcyclohexane, un seul époxycyclane a été obtenu et celui-ci correspond au carbure qui prend naissance en plus grande quantité dans la déshydratation du méthylalcoylcyclohexanol, la position de la double liaison étant vraisemblablement en Δ_3 par rapport au groupe méthyle. Les constantes de ces corps sont rassemblées et comparées à celles du 1-méthyl 3.4-époxycyclohexane (R. Granger, *Thèse Sciences*, Montpellier 1936, p. 66) dans le tableau suivant :

	Eb ₇₆₀	d^{25}_D	n^{25}_D	$[\alpha]_{246}$	$[\alpha]_{370}$	$\frac{[\alpha]_{246}}{[\alpha]_{370}}$
1-Méthyl-3.4-époxycyclohexane.....	146°5	0,942	1,4487	+ 54°6	+ 48°1	1,134
1.3-Diméthyl-2.3-époxycyclohexane....	152°5	0,905	1,4379	+ 29°1	+ 25°6	1,132
1.3-Diméthyl-3.4-époxycyclohexane....	152°	0,906	1,4390	+ 54°4	+ 48°0	1,133
1-Méthyl-3-éthyl-3.4-époxycyclohexane.	174°	0,904	1,4431	+ 34°1	+ 30°1	1,132
1-Méthyl-3-propyl-3.4-époxycyclohexane.	190°	0,909	1,4463	+ 34°2	+ 30°2	1,133

Par chauffage à 120-140° avec l'ammoniaque pendant 8 heures, ces composés conduisent aux aminocyclanols qui ensuite sont purifiés par cristallisation fractionnée de leur tartrate acide droit. Les constantes optiques de ces aminoalcools sont voisines de celles du 1-méthyl 3-aminocyclohexanol-4 actif déjà connu (Godchot et Mousseron, *C. R. Ac. Sc.*, 1933, 196, 621).

	Eb ₂₀	$[\alpha]_{246}$	$[\alpha]_{370}$	$\frac{[\alpha]_{246}}{[\alpha]_{370}}$
1-Méthyl-3-aminocyclohexanol-4.....		+ 19°2	+ 17°1	1,124
1.3-Diméthyl-3-aminocyclohexanol-4.....	111°	+ 21°0	+ 18°8	1,117
1-Méthyl-3-amiaocyclohexanol-4.....	120°	+ 17°0	+ 15°1	1,125

Sur le 1-méthyl 3-méthylène-cyclohexane actif :

par MM. M. MOUSSERON et R. GRANGER.

Ce carbure a été obtenu par Zelinsky et Goutta (*J. Chim. Phys.* R., 1906, 38, 1291) dans l'action de la potasse alcoolique sur le 3-iodométhyl 1-méthylcyclohexane (Eb₇₆₀ : 120° - 120°,5 ; $\alpha_D = -26°,48$) par Wallach (*Ann.* 1906, 347, 316) par décomposition de l'acide 1-méthylcyclohexanol-3-acétique-3 (Eb₇₆₀ : 123-124° ; $\alpha_D = -29°$). Selon Favorsky et Borgman (*Ber.*, 1908, 40, 4863), ce carbure renfermerait une quantité importante de 1-méthyl Δ_2 -cyclohexène.

Après action du bromacétate d'éthyle et du zinc sur la 1-méthylcyclohexanone-3 active et décomposition thermique de l'acide 1-méthylcyclohexanol-3-acétique-3 (Wallach), nous avons obtenu un carbure brut, constitué par 95 0/0 de 1-méthyl 3-méthylènenecyclohexane : Eb₇₆₀ : 120°,2 ; $d^{25}_D = 0,791$; $n^{25}_D = 1,4434$; $[\alpha]_{246} = -56°,30$ et 5 0/0 de 1.3-diméthylcyclohexènes, surtout par l'isomère Δ_3 .

Par oxydation perbenzoïque, le 1-méthyl 3-méthylèncyclohexane conduit à l'époxyde actif: $E_{b_{760}} : 160-160,5$; $d_{23}^{23} = 0,911$; $n_D^{25} = 1,4437$; $[\alpha]_{579} = -19^{\circ},18$; $[\alpha]_{546} = -21^{\circ},77$.

L'hydrogénation au platine de ce carbure conduit à 75 0/0 de 1.3-diméthylcyclohexane *trans* et à 25 0/0 d'isomère *cis*, tandis que le mélange des 1.3-diméthylcyclobexènes Δ_2 et Δ_3 , dans les mêmes conditions, donne ces deux cyclanes en quantités égales.

Sur les lipides des tumeurs humaines de nature histologique diverse; par P. CRISTOL, P. MONNIER et P. LAZERGES.

L'objet de cette communication est de présenter, parmi des recherches encore en cours, certains de nos résultats, qui nous ont permis d'établir une comparaison, quant à leur composition chimique, entre les tumeurs humaines de nature histologique diverse.

I. *Tumeurs mésoenchymateuses.*

A. — *Bénignes*: D'après nos résultats leurs caractéristiques sont les suivantes:

1° La teneur en eau oscille autour de 78 0/0 de poids frais, les écarts étant peu importants;

2° Le taux des lipides totaux est bas, en général inférieur à 2 g. 0/0 de tissu frais. La moyenne des cas analysés est de 1,343 g. 0/0 de tissu frais; les variations d'un cas à l'autre sont importantes;

3° Pour le phosphore lipidique la moyenne des résultats obtenus est de 0,029 g. 0/0 de tissu frais; mais on ne peut pas considérer pour les tumeurs le phosphore lié aux lipides comme une constante;

4° L'indice d'iode est relativement constant et oscille autour de 66.

B. — *Malignes*: Nous avons pu analyser les fragments d'un histiosarcome polymorphe de la jambe, d'origine réticulo-endothéliale et nous avons rapproché de cette observation l'analyse d'un ganglion d'une maladie de Hodgkins. Les analyses nous ont montré:

1° Une teneur en eau oscillant aux environs de 80 0/0 de poids frais;

2° Un taux élevé en lipides totaux (histiosarcome: 4,226 0/0 de poids frais, ganglion: 3,369 0/0 de poids frais);

3° Un taux élevé en phosphore lipidique (histiosarcome 0,0592 0/0 de poids frais, ganglion: 0,0646 0/0 de poids frais).

II. *Tumeurs épithéliales malignes.*

Le taux des lipides de ces tumeurs est toujours très élevé, nettement supérieur à 2 g.; il atteint 15 g. dans un cas de tumeur typique mais les variations d'un cas à l'autre sont importantes.

Le phosphore lipidique est élevé sa moyenne est de 0,071 dans les tumeurs atypiques, de 0,053 dans les tumeurs métatypiques et de 0,044 dans les tumeurs typiques. Il semble donc que le taux de ce constituant dépend de la nature histologique de la tumeur.

TABLEAU I.

Phosphore lipidique des tumeurs épithéliales malignes
(g/100 de poids frais)

	a) typiques	b) atypiques	c) métatypiques
	0,053	0,0593	0,0395
	0,044	0,0862	0,0671
	0,0352		0,0529
Moyennes...	0,044	0,0712	0,0531

La teneur en eau et l'indice d'iode ne paraissent pas subir de variations importantes.

Une comparaison entre les analyses des tumeurs bénignes et malignes nous permet de dégager les trois faits suivants :

1° La teneur en eau ne paraît pas devoir être fonction de la malignité de la tumeur ;

2° Il ne paraît pas non plus y avoir de différence sensible entre les indices d'iode des tumeurs bénignes et des tumeurs malignes ;

3° Le taux des lipides totaux et du phosphore lipidique est nettement plus élevé dans les tumeurs malignes que dans les tumeurs bénignes.

TABLEAU II.

		0/0 de poids frais	Eau	Lipides totaux	Phosphore lipidique	Phospho- lipides	Indice d'iode	
Tumeurs humaines	Mésoenchy- mateuses	Bénignes.....	70,5	1,278	0,033	0,825	65,3	
			75,5	0,840	0,0108	0,270	64,7	
			80,1	1,15	0,179	0,4425	65,09	
			79,4	2,023	0,545	1,3626	66,03	
			77,8	1,717	0,0326	0,6180	67,1	
		Malignes.....	78,1	4,226	0,0592	1,48	63,44	
			81,0	3,389	0,0646	1,610	64,2	
	Epithéliales malignes	Typiques.....	70,8	15,02	—	—	77,0	
			70,7	5,098	0,053	1,325	61,8	
			77,8	4,53	0,044	1,10	65,6	
			86,8	1,455	0,0352	0,8806	67,04	
		Atypiques.....	80,9	4,394	0,0593	0,482	77,5	
			72,83	13,716	0,083	2,075	75,0	
			Métatypiques..	85,7	2,204	0,0395	0,9875	69,80
				77,5	7,017	0,0671	1,6775	72,04
74,2	12,162	0,0529		1,3225	71,16			

Sur les lipides des tissus néoplasiques et des tissus sains aux dépens desquels se développe la tumeur ;

par P. CRISTOL, P. MORNIER et P. LAZERGES.

Au cours de nos recherches sur l'analyse chimique des tumeurs humaines, nous avons pu, dans certains cas, prélever en même temps que la partie néoplasique, le tissu sain aux dépens duquel s'était développée la tumeur.

Les résultats obtenus nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

1° Nous n'avons pas trouvé un enrichissement en eau dans la partie lésée par rapport à son taux dans le tissu sain. Les varia-

tions, quand elles existent, sont peu importantes ; dans certains cas la tumeur est plus riche en eau, dans d'autres cas la partie ne présentant pas de lésion a une teneur en eau plus élevée ;

2° Le phosphore lipidique est, dans presque tous les cas, nettement plus élevé dans la partie tumorale que dans la partie saine. La moyenne du taux du phosphore lipidique est de 0,048 0/0 de poids frais dans la partie tumorale et de 0,032 0/0 de poids frais dans la partie saine (l'augmentation est donc de 50 0/0) ;

3° Les tumeurs sont plus riches en phospho-lipides que les organes aux dépens desquels elles se sont développées.

Pour les lipides totaux, les variations sont très importantes et il est impossible d'en préciser le sens ;

4° La proportion de phospho-lipides pour cent de lipides totaux est toujours très élevée dans les tumeurs. La moyenne pour les tumeurs est de 81,6 0/0, alors qu'elle n'est que de 22,4 0/0 dans le tissu sain. Malgré les variations des lipides totaux les graisses tumorales sont toujours plus riches en lipides phosphorés.

TABLEAU I.

	Phosphore lipidique (0/0 de poids frais)		Phospho-lipides (0/0 de poids frais)		Phospho-lipides (0/0 de lipides totaux)	
	Partie tumorale	Partie saine	Partie tumorale	Partie saine	Partie tumorale	Partie saine
1) Epithélioma du rectum.	0,053	0,071	1,325	1,775	20	18,3
2) — — — — —	0,044	0,0345	1,10	0,863	24,2	15,7
3) Epithélioma du sein...	0,0671	0,0020	1,6775	0,0735	23,80	0,60
4) — — — — —	0,0529	0,0117	1,3225	1,0425	10,8	10,1
5) Leiomyome utérin.....	0,0821	0,0158	0,8025	0,3950	22,5	20,9
6) — — — — —	0,0545	0,0340	1,3625	0,785	67,3	57,1
7) — — — — —	0,0326	0,0303	0,8150	0,758	47,5	34
Moyennes.....	0,048	0,032			31,0	22,4

5° L'indice d'iode est toujours plus bas dans le tissu tumoral que dans le tissu sain.

TABLEAU II.

	Indice d'iode	
	Partie tumorale	Partie saine
1) Epithélioma du rectum.....	61,8	64,7
2) — — — — —	65,6	74,7
3) Epithélioma du sein.....	72,04	78,47
4) — — — — —	71,16	74,20
5) Leiomyome utérin.....	63,13	68,21
6) — — — — —	66,05	68,18
7) — — — — —	67,1	67,1

MEMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 185. — Sur les variations de la fréquence Raman des liaisons éthyléniques dans les carbures cycliques ; par G. CHIURDOGLU et André GUILLEMONAT.

(24.6.1938.)

Contrairement à ce qui a été fait par Bourguel et Piaux pour les éthyléniques aliphatiques, on n'avait pu jusqu'ici dégager de règles simples pour les variations de la fréquence Raman des doubles liaisons engagées dans les cycles. En reprenant les spectres déjà connus et en y ajoutant quelques autres pour combler certaines lacunes existantes, nous avons pu établir les bases de quelques règles générales. Six spectres Raman inédits sont décrits.

Les exemples connus de fréquences Raman de liaisons éthyléniques engagées dans des cycles, ne permettaient pas de dire si ces fréquences obéissaient à des lois simples qui eussent été d'un intérêt pratique évident, ou à des lois trop compliquées pour pouvoir être couramment utilisées, et l'on penchait plutôt pour la seconde partie de cette alternative. Pour trancher la question nous avons fait les spectres de quelques cyclohexènes et cyclopentènes qui nous paraissaient indispensables pour l'établissement d'une systématique. En rassemblant les documents déjà connus et les nôtres nous avons pu jeter les bases des lois qui régissent les variations de fréquence Raman des doubles liaisons cycliques.

Ces variations sont souvent assez faibles, quelquefois de l'ordre de 4 unités Raman et il nous a fallu faire les pointés avec une grande précision.

Tous les spectres que nous avons mesurés ont été excités par la raie 4359 Å du mercure. Afin de ne pas alourdir cet exposé, nous avons reporté à la fin les descriptions complètes de ces spectres. Les méthodes de préparation et les constantes physiques des carbures utilisés ne sont pas décrites ici, elles l'ont été dans des mémoires antérieurs ou le seront bientôt.

Nous avons classé les liaisons éthyléniques cycliques en trois catégories : les non-substituées, les monosubstituées, les disubstituées.

Dans les deux premières nous avons étudié l'influence des substitutions carbonées sur le cycle en α ou en β des carbones doublement liés.

A. Liaisons non substituées.

Rappelons tout d'abord les fréquences éthyléniques pour les carbures cycliques fondamentaux :

Nombre d'atomes de carbone..	5	6	7	8
Fréquence	1585 (7) 1617 (7)	1632 (7)	1651 (7)	1664 (7).

Lorsque le cycle porte des substitutions la fréquence éthylénique varie un peu : elle s'abaisse dans le cas d'un substituant méthyle en α , elle s'élève si la substitution a lieu en β :

Substituant	Position	Cyclopentène	Cyclohexène
CH ₃	α	1613 (— 4) (1)	1648 (— 4)
CH ₃	β	1652 (+ 35) (1)	1654 (+ 2) (5)

B. Liaisons monosubstitués.

On en connaît un assez grand nombre d'exemples. Le fait caractéristique est qu'il y a élévation de fréquence par rapport à celle de la double liaison non substituée. L'élévation est en général plus grande pour un radical CH₃ que pour tout autre.

Substituants	Cyclopentène	Cyclohexène	Cycloheptène
CH ₃	1659 (3)	1675 (2)	1672 (3)
C ₂ H ₅	1660 (3)	1672 (6)	
C ₃ H ₇		1667 (2)	
iso-C ₃ H ₇		1672 (2)	
C ₄ H ₉		1672 (2)	
cyclo-C ₆ H ₁₁		1668 (2)	

Substituants	Cyclopentènes	Cyclohexènes
C ₂ H ₅ CH ₃	1652 (3)	1663 (2)
CH ₃ OH	1656 (4)	
CH ₂ CH ₂ OH	1651 (4)	
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	1650 (4)	

D'une manière générale la nature du substituant influe peu sur la fréquence qui semble cependant abaissée par les substituants lourds.

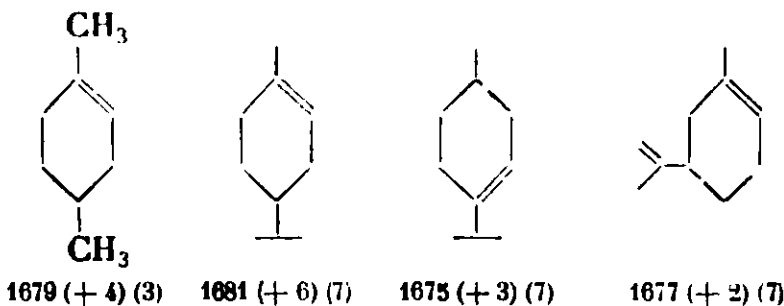
Influence des substitutions sur le cycle.

La loi est la même que pour les doubles liaisons non substituées : une substitution en α d'un carbone doublement lié abaisse la fréquence surtout s'il s'agit d'un radical CH₃, toute substitution en β l'élève.

Substituants en α	Méthyl-1-cyclopentène	Méthyl-1-cyclohexène	Ethyl-1-cyclohexène
CH ₃	1655 (— 5)	1668 (— 7)	
OH		1670 (— 5)	(1668 — 4)

Comme autre exemple, un peu particulier, on peut citer le pinène, dont la fréquence est 1659 (— 16).

Substituants en β .



Δ^1 -Cycloheptènes

Diméthyl 2-3		Diméthyl 1-2		Méthyl 1 propyl 1		Diéthyl 1-2	
264	aF	286	bm	282	f		
331	haF			324	f		
374	f	490	F	404	f		
				456	f		
543	F			526	aF	548	m
595	m	590	bF	590	aF	614	m
652	aF					631	f
764	TF	702	m	694		702	m
800	m			800		800	f
831	u	877	f	873	f	881	f
892	m			897	aF		
915	TF	900	F	913	aF	916	F
951	f	937	m	926	aF	937	F
978	m	971	aF	982	m		
1015	TF	1007	aF	1009	aF	1009	aF
1045	m	1020	m	1033	aF	1040	m
1091	bm	1086	m	1058	f	1084	u
1153	m	1143	m	1162	m		
1182	m	1218	F	1139	f		
				1180	f		
				1208	aF	1208	m
1254	aF			1245	m	1237	f
1293	aF	1299	aF	1298	aF	1264	F
1234	F			1334	m	1320	m
				1352	m	1345	m
1377	aF	1379	TF	1381	aF	1382	f
1443	TF	1441	TF	1441	TF	1438	TF
1461	m	1460	m	1460	m	1468	m
1655	TF	1686	TF	1679	TF	1671	TF

 Δ^1 -Cyclohexènes

Méthyl 6		Diméthyl 1-6		Diméthyl 1-2	
235	f				
273	f				
293	m	300	m		
340	u	338	m		
385		377	f		
441	aF	435	m	456	m
466	m	472	m		
479	f				
534	m	519	m	517	m
		563	aF		
672	m	628	aF	677	aF
705	f	616	F		
723	m				
768	f	718	F		
782	TF				
803	f	801	f	919	f
847	f	838	f		
861	aF	856	f	871	f
892	f	873	m		
963	m	932	m		
989	m	978	bm		
1033	f	1025	bm	1012	f
1063	baF	1093	bm	1072	f
1096	aF			1093	f
1118	m	1154	f	1118	f
1206	f	1163	m	1181	aF
1226	bTF	1224	f	1230	f
1255	m	1259	m	1274	m
1291	f	1289	m		
1318	f	1307	m		
1342	m	1355	aF		
1395	m	1378	aF	1382	bm
1433	TF	1432	TF	1432	TF
1457	TF	1464	TF	1450	aF
1645	TF	1668	TF	1685	TF

BIBLIOGRAPHIE

- (1) E. CANALS, E. MOUSSERON, L. SOUCHE et PERROT, *C. R.*, 1936, **202**, 1989.
 (2) E. CANALS, E. MOUSSERON, L. SOUCHE et PERROT, *C. R.*, 1936, **202**, 1519.
 (3) GODCHOT, E. CANALS et G. CAUQUIL, *C. R.*, 1933, **197**, 1407.
 (4) L. PIAUX, *C. R.*, 1934, **193**, 1496.
 (5) Fréquence obtenue par nous, GODCHOT indique 1650.
 (6) Fréquence obtenue par nous.
 (7) MAGAT, Effet Raman. Tome I, p. 65-66-67 et 90 et 91, Tome II, p. 71-72-73 et 107-108.

(Laboratoires de Chimie de l'E.N.S.
et de l'Université libre de Bruxelles)

**N° 166. — Recherche spectrographique des formes actives
du mésodiphénylanthracène;
par Charles DUFRAISSE et Jean HOUPILLART.**

(1.7.1938.)

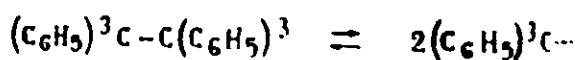
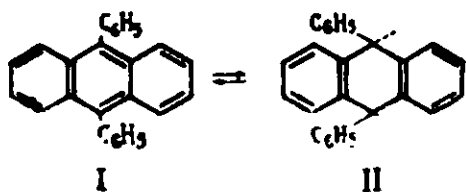
On a étudié, au moyen des spectres d'absorption, les changements réversibles de couleur du mésodiphénylanthracène par chauffage de ses solutions.

On en conclut que l'apparition d'une coloration jaune est due, non pas à une dissociation en diradical, comme l'avaient admis certains auteurs, mais seulement au phénomène général bien connu d'accroissement du pouvoir absorbant des corps par chauffage, modification qui est rendue plus sensible ici par la position spéciale du spectre, à la limite du visible.

L'étude spectrale des solutions du même hydrocarbure, placées dans les conditions où se produit l'autoxydation, n'a pas davantage mis en évidence une proportion appréciable de molécules en état d'activation photochimique.

Ainsi l'épreuve spectrale, pas plus que le test paramagnétisme, ne permet de révéler d'état biradical distinct chez les structures photo-oxydables.

a) Ingold et Marshall (1) puis Schlenk et Bergmann (6), ayant constaté que le mésodiphénylanthracène, I, se colorait par chauffage en solution, avaient émis l'idée que la chaleur favorisait la forme diradicale, II, de cet hydrocarbure; ils considéraient cette transformation comme une sorte de dissociation intramoléculaire, comparable à la dissociation véritable de l'hexaphénylthane, III, en deux radicaux libres, IV. Cette hypothèse implique naturellement la supposition que le diradical, II, est une forme colorée, ce qu'admettent plusieurs auteurs, Clar entre autres (2).



III

IV

Par enregistrement photographique des spectres, nous avons recherché si la coloration réversible, qui se développe par chauffage, faisait apparaître un spectre caractéristique. A cet effet, les spectres d'une solution de mésodiphénylanthracène en mésitylène ont été comparés, avant, pendant et après chauffage à 150° , et l'on a fait de même pour le solvant seul. Ainsi qu'il ressort de l'examen de la figure 1 (*), il n'apparaît à 150° aucune bande spectrale dans la région du spectre visible responsable de la teinte jaune prise par la liqueur, c'est-à-dire du côté violet. On y remarque simplement une absorption générale plus intense qu'à froid, et dont le résultat est d'accentuer les contrastes; c'est ainsi qu'apparaissent des groupes de raies de la source lumineuse (lampe à hydrogène) à peine visibles à froid, dans les zones de surexposition; c'est ainsi encore que se trouve assombrie la zone de moindre sensibilité de la plaque vers le milieu du visible (plaques panchromatiques).

Bien que n'ayant aucune structure spécifique, cette absorption pourrait, à la rigueur, être attribuée à quelque constituant formé par chauffage, et en particulier à la forme diyle de l'hydrocarbure. Il faut remarquer toutefois que la même apparence est observable déjà avec le solvant pur (fig. 1, spectres n^{os} 1, 2 et 3); son intensité est moindre, il est vrai, mais aussi le pouvoir absorbant du solvant pur dans le visible est moindre lui-même que celui de la solution, comme le montre la comparaison des spectres n^{os} 3 et 4 (fig. 1). Il est donc fort probable qu'il s'agit là du phénomène banal, bien connu, d'accroissement par chauffage du pouvoir absorbant de corps variés. S'il en résulte l'apparition d'une teinte jaune dans le cas du diphénylanthracène; ce n'est qu'un accident dû à la position spéciale du spectre de ce corps à la limite du rayonnement visible (sommet de la première bande à $4060 \text{ \AA}$): la moindre exaltation du pouvoir absorbant suffit à produire un effet sensible sur la couleur de la lumière transmise. Si le spectre occupait une autre place dans l'échelle des rayonnements, s'il était franchement dans le visible ou nettement en dehors, le phénomène serait peu perceptible et, en tout cas, n'aurait pas ce caractère frappant qui accompagne l'apparition d'une couleur.

Rappelons, à ce propos, que nous avons observé la thermotropie chez divers naphtacènes solides (3, 4): la teinte des cristaux s'éclaircit à la température de l'air liquide et se fonce par chauffage. De même les solutions du mésotétraphénylnaphtacène (ancien rubrène) en mésitylène foncent nettement à la température d'ébullition. Il y a cependant une différence avec les solutions de mésodiphénylanthracène: alors que la fluorescence de celui-ci persiste

(*) Le mésitylène utilisé comme solvant a, comparativement au xylène (fig. 1 et 3) une absorption continue s'étendant beaucoup plus loin vers les grandes longueurs d'onde, ce qui paraît un peu anormal, mais n'est pas en désaccord avec les données de la littérature. Les corps n'intervenant là, comme solvants, que pour leurs températures élevées d'ébullition, nous n'avons pas approfondi la question de leurs spectres et par conséquent, nous ne pouvons pas affirmer qu'ils ne contenaient pas d'impuretés absorbantes. L'essentiel était que ces impuretés éventuelles n'aient pas un spectre géant, trop près du visible.

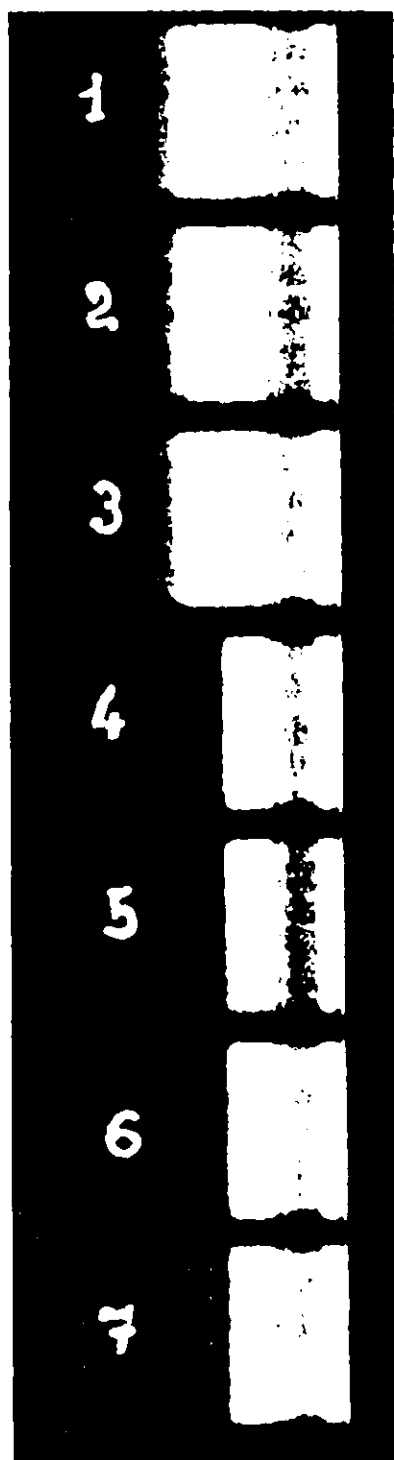


Fig. 1.

Spectre d'absorption du 9, 10-diphénylanthracène dans le mésitylène à chaud et à froid
solution à 0.05 gr. par litre, épaisseur de la cuve : 10 m/m.

Solvant seul. — 1. à 20° avant chauffage.
2. à 150°.
3. à 20° après refroidissement.

Solution de diphénylanthracène. — 4. à 20° avant chauffage.
5. à 150°.
6. à 20° après refroidissement.
7. à 20° avant chauffage.

A la gauche des enregistrements 4, 5, 6 et 7, on remarquera la première bande du diphénylanthracène, qui a son maximum à 4060 Å.

La bande située à droite de tous les enregistrements correspond à la zone de moindre sensibilité de la plaque panchromatique utilisée ; les raies sont celles de l'hydrogène.



Fig. 2

Spectre d'absorption du 9, 10-diphénylanthrène dans le sulfure de carbone : enregistrement effectué pendant un éclairage latéral intense de la solution. Solution à 0,1 gr. par litre, épaisseur de la cuve : 10 m/m.

Le cliché est obtenu en faisant défiler d'un mouvement uniforme la plaque devant la fente du spectrographe, sans varier on d'épaisseur de la cuve.

Les spectres extrêmes ont été enregistrés avant toute irradiation latérale. Au centre est enregistrée la variation du spectre de la solution au cours de l'irradiation, d'une durée de 8 minutes environ. On suit la marche de la photooxydation par la disparition progressive de la première bande du diphénylanthrène (4050 Å), la seule qui ne soit pas masquée par l'absorption propre du solvant.

à chaud et parait même s'exalter un peu, celle du mésotétraphénylnaphtacène disparaît complètement.

On remarquera, enfin, que le chauffage du mésodiphénylanthracène ne détermine pas de déplacement sensible des bandes d'absorption, contrairement à ce qui a lieu pour d'autres corps.

Ces expériences ne concernent que le spectre visible : elles ne renseignent pas sur les changements intervenus dans l'ultra-violet. Pour explorer cette région, il faudrait refaire les essais avec un solvant présentant les quatre qualités suivantes : transparence aux rayons de grande fréquence, inertie chimique aux températures élevées, ébullition assez haute, pouvoir dissolvant suffisant même à froid. Nous nous préoccupons d'en trouver un. Mais d'ores et déjà on doit considérer comme réglé ce qui concerne l'apparition d'une couleur par chauffage du mésodiphénylanthracène dissous, puisque le phénomène se passe nécessairement dans le visible.

b) Il existe une réaction de la structure anthracénique, l'autoxydation (5), qui est de nature exclusivement photochimique ; on

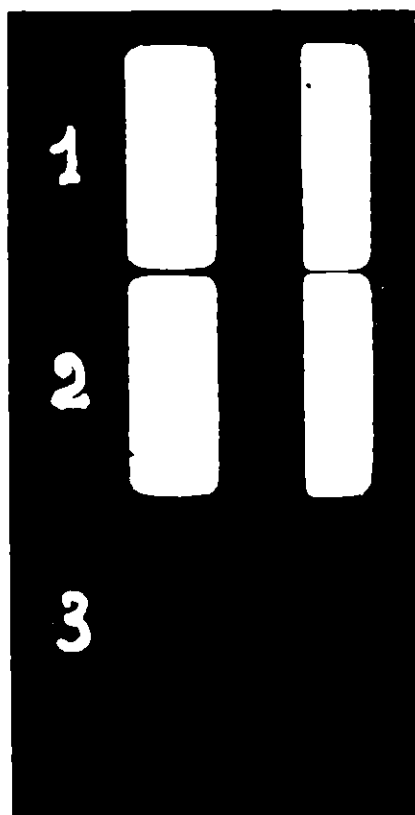


Fig. 3.

Spectre d'absorption du 9, 10-diphénylanthracène dans le xylène avec éclairage latéral. Solution à 0,1 gr. par litre, épaisseur de la cuve : 10 m.m. ; enregistrement sur plaque ordinaire.

1. Avant irradiation.

2. Pendant l'irradiation (durée insuffisante pour provoquer un changement notable dans le spectre comme fig. 2).

3. Effet de l'éclairage latéral seul. Ce spectre montre que la fluorescence ne donne pas d'impression photographique dans les conditions de l'expérience.

On remarque au centre des enregistrements 1 et 2 une zone noire due au groupe de cinq bandes des diphénylanthracènes (sommets à 3230, 3400, 3580, 3770 et 3970 Å), dont une seule se détache à gauche.

pourrait en induire l'existence d'un état d'activation photochimique, différent des états d'activation thermique, lesquels sont incapables de produire l'addition de l'oxygène libre. La recherche de structures photoactivées était donc le complément logique du travail.

Les expériences ont été effectuées en solutions xyléniques (fig. 3) et sulfocarboniques (fig. 2). On éclairait latéralement la cuve d'une manière intense par la lumière d'un arc au charbon concentrée au moyen d'une lentille de quartz. L'efficacité de cet éclairage ressort de la figure 2 : six minutes seulement ont suffi à photooxyder entièrement l'hydrocarbure, ce qui est très rapide et manifeste, par suite, une activation puissante des molécules. On a vérifié, par ailleurs, que la fluorescence due à cette forte irradiation n'apportait pas de perturbation : en fait, elle ne donne aucun enregistrement dans les conditions opératoires adoptées (fig. 3).

Contrairement à ce qui avait été observé avec le chauffage, on ne constate, avec l'éclairage latéral, aucune modification du spectre d'absorption dans le visible.

En résumé, aucun indice, tiré des spectres, ne permet de supposer que la chaleur ou la lumière transforment le diphénylanthracène en une autre molécule de structure différente, en un diradical par exemple. Les seules modifications constatées, et qui sont dues à la chaleur, paraissent devoir être rapportées à une exaltation non spécifique du pouvoir absorbant. Les molécules nouvelles, s'il s'en forme, sont en concentration trop faible pour modifier le spectre visible.

Ainsi l'épreuve spectrale, pas plus que le test de paramagnétisme (7), ne permet de révéler d'état biradical distinct chez les structures photooxydables.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) C. K. INOOLD et P. G. MARSHALL, *Chem. Soc.*, 1926, p. 3080.
- (2) E. CLAR, *Ber.*, 1931, 64, 1676.
- (3) Ch. DUFRAISSE et R. HORCLOIS, *Soc. Chim. (5)*, 1936, 3, 1888.
- (4) Ch. DUFRAISSE et R. HORCLOIS, *Soc. Chim. (5)*, 1936, 3, 1901.
- (5) Ch. DUFRAISSE et A. ETIENNE, *C. R.*, 1935, 201, 280.
- (6) W. SCBLENK et E. BERGMANN, *Lieb. Ann.*, 1928, 463, 179.
- (7) E. MÜLLER et J. MÜLLER-RODLOFF, *An.*, 1935, 517, 134; *Ber.*, 1935, 69, 1276.

N° 187. — Etudes spectrographiques par les figures de Hartley corrigées : quelques dérivés mésosubstitués de l'anthracène; par Charles DUFRAISSE et Jean HOU-PILLART.

(1.7.1938.)

On donne une détermination des spectres d'absorption en solution chloroformique de dérivés mésosubstitués de l'anthracène : les dérivés dinitré, dibromé, diméthoxylé, phénylé et iodé, phénylé et carboxylé, phénylé et carbométhoxylé.

Eu vue des études que nous poursuivons par ailleurs sur la photooxydabilité de la structure anthracénique, nous déterminons systématiquement, par notre technique (1, 2) les spectres d'absorption des corps anthracéniques et de leurs dérivés que nous avons l'occasion de préparer. Ces déterminations se sont montrées des plus utiles à diverses fins : identifications, contrôles de pureté, vérifications et comparaisons des structures, etc... Par suite, la plupart de nos spectrogrammes ont été, (ou vont être) publiés à l'occasion des recherches où ils ont eu à intervenir. Il en reste cependant quelques-uns qu'il n'y a pas eu de raison d'insérer ailleurs; ce sont ceux des corps suivants, tous bisubstitués en méso : anthracène dinitré, diméthoxylé, phénylé et iodé, phénylé et carboxylé, phénylé et carbométhoxylé. Comme il n'existe pas de données sur ces spectres dans la littérature, nous croyons devoir publier nos résultats les concernant.

Toutefois, nous avons ajouté à cette liste un corps, le dérivé dibromé, pour lequel existait une détermination précise récente (3), afin de présenter une comparaison des repérages que fournit notre technique avec ceux que l'on obtient par la voie habituelle d'après les courbes d'absorption.

Certes, nous aurions pu choisir pour cette comparaison des composés formant têtes de série, par exemple : benzène, asphaltène, anthracène, ou autres. Mais il y a de telles divergences entre les données, même parfois récentes, des auteurs, qu'un tableau général des chiffres eût été un peu déroutant. D'autre part, il eût paru arbitraire de choisir les données des auteurs avec qui nous étions en accord, alors que nous ne pouvions faire état de mesures qui paraissaient trop manifestement entachées d'erreurs.

En tout cas, les nombreuses confrontations auxquelles nous nous sommes livrés, nous ont permis de constater que, compte tenu du décalage d'ensemble dû à l'influence du solvant, nos repérages de bandes sont en accord satisfaisant avec les meilleures données antérieures, dans la limite de précision de ce genre de déterminations. Dans les cas les plus favorables, c'est-à-dire pour les sommets très aigus, cette limite ne descend pas en dessous de 10 angströms, les écarts devenant d'autant plus forts que les sommets sont plus aplatis. C'est, d'ailleurs, ce que confirme la comparaison entre les données des auteurs les plus dignes de confiance.

Nota. — On remarquera sur les figures que certaines bandes, dont on donne les repérages dans la légende, n'apparaissent pas au tirage par suite de leur trop faible intensité.

(1) Ch. DUFRAISSE et J. HOUPIILLART, *Rev. optique*, 1937, 16, 321.

(2) Ch. DUFRAISSE et J. HOUPIILLART, *Soc. Chim.* (5) 1938, 5, 300.

(3) H. CONRAD-BULLROTH, *Z. Phys. Chem.*, 1936, 33, 133.

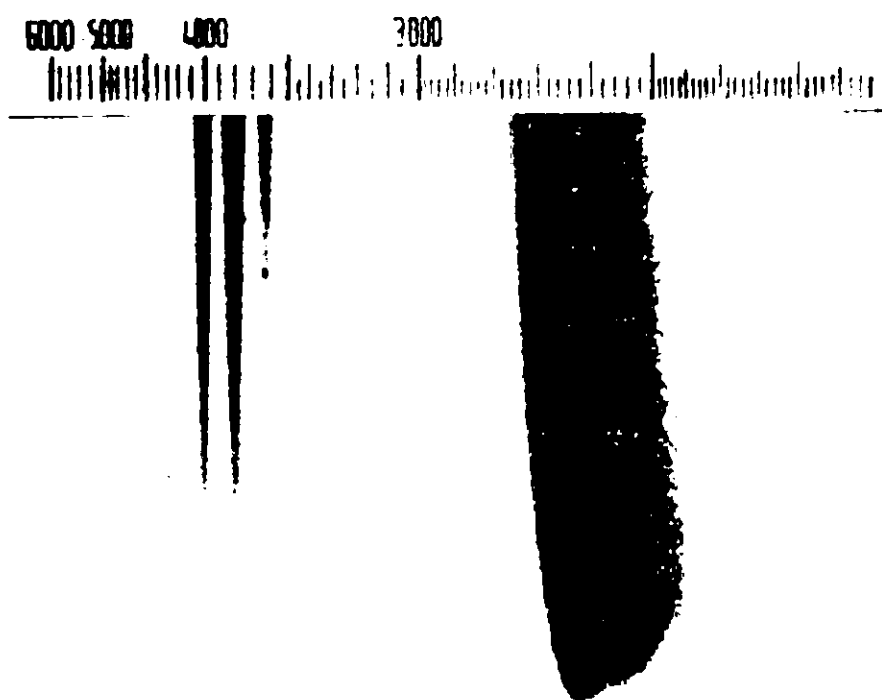


Fig. 1.

Spectre d'absorption (fig. de Hartley corrigée) du 9, 10-dibromoanthracène en solution chloroformique à 0,1 gr. par litre. Maxima d'absorption à 4050, 3840, 3650, 3450, 3340, 2540 Å. Valeurs trouvées par Conrad-Billroth (3) pour les solutions en hexane : 4000, 3800, 3600, 2429, 2590, 2520 Å.

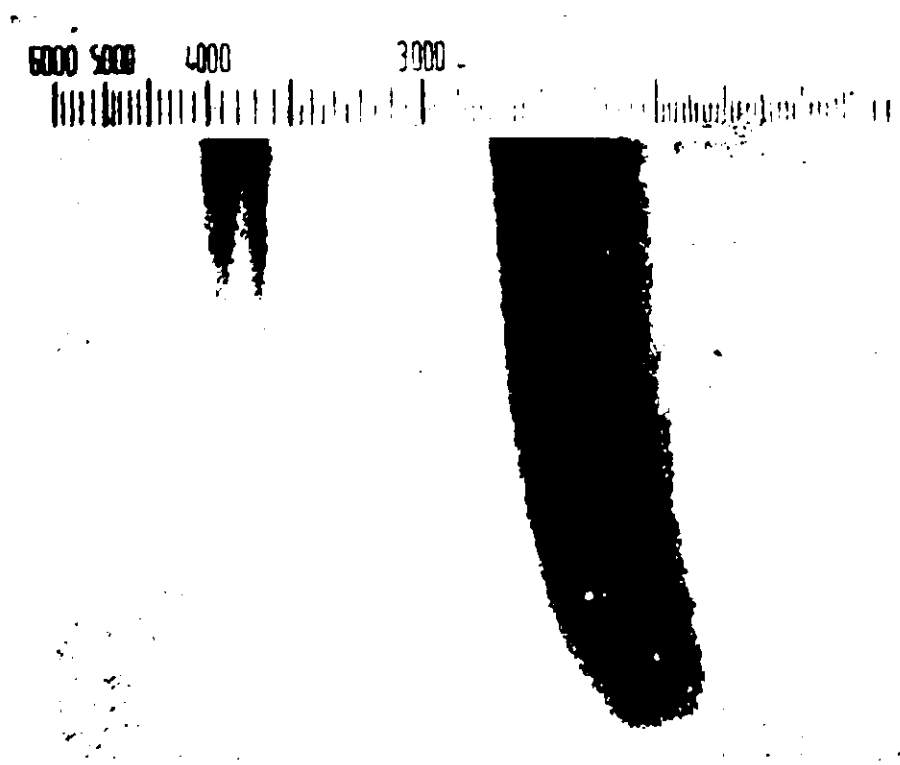


Fig. 2.

Spectre d'absorption (fig. de Hartley corrigée), du 9, 10-dinitroanthracène en solution chloroformique à 0,1 gr. par litre. Maxima d'absorption à 3910, 3690, 3500, 3310, 2530 Å.

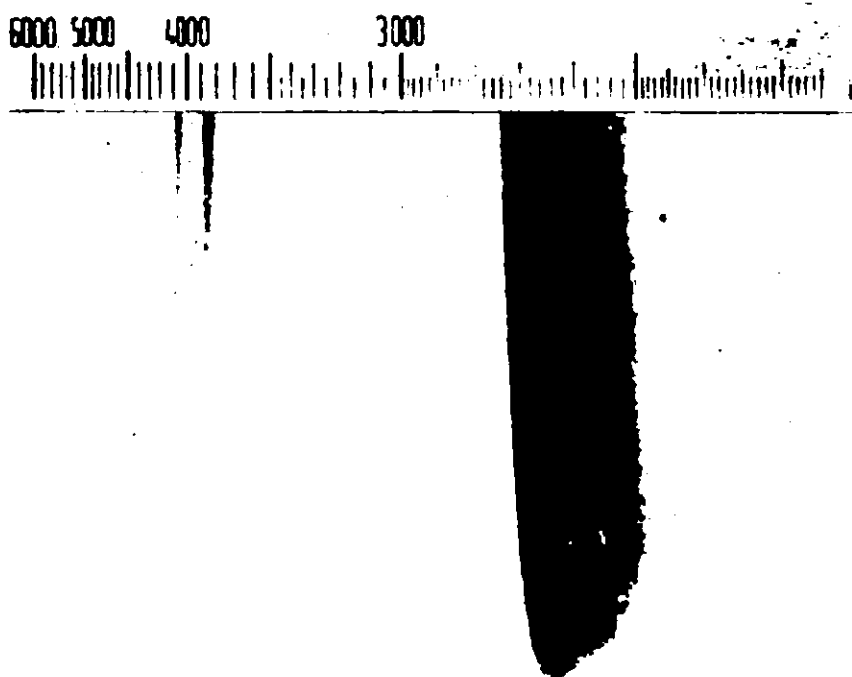


Fig. 3.

Spectre d'absorption (figure de Hartley corrigée) du 9, 10-diméthoxyanthracène en solution chloroformique à 0,05 gr. par litre. Maxima d'absorption à 4080, 3850, 3650, 2630 Å.

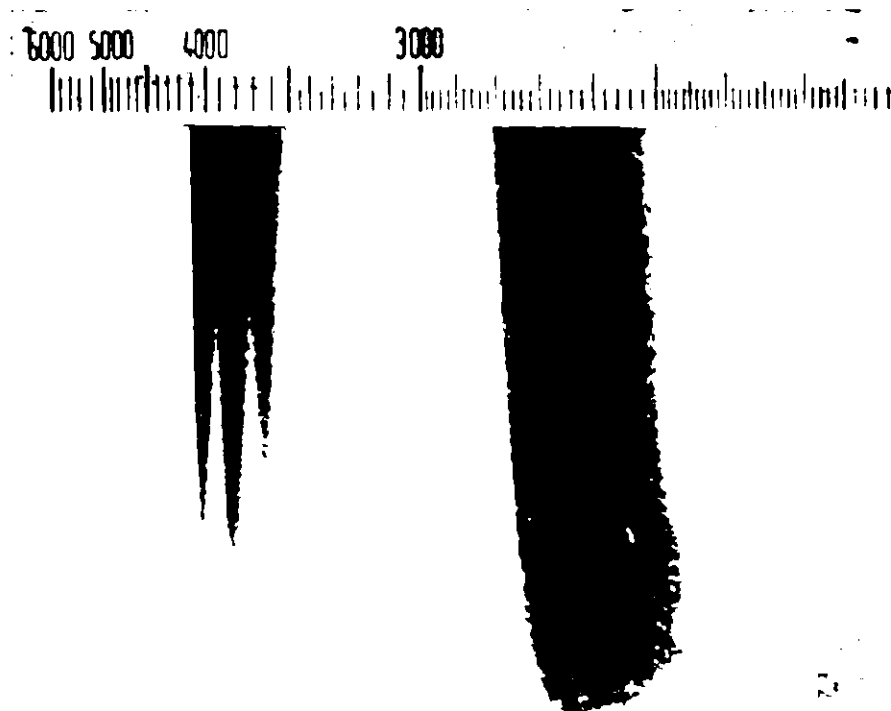


Fig. 4.

Spectre d'absorption (fig. de Hartley corrigée) du 9-phényl-10-iodoanthracène en solution chloroformique à 0,1 gr. par litre. Maxima d'absorption à 4050, 3840, 3640, 3460, 3300, 2630 Å.

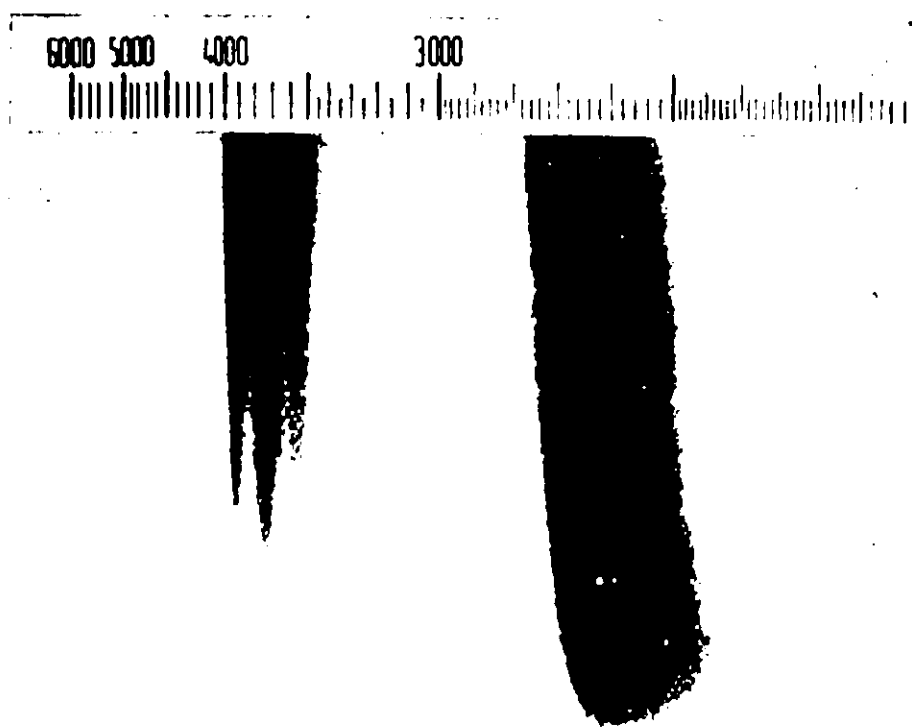


Fig. 5.

Fig. 5. Spectre d'absorption (fig. de Hartley corrigée) du 9-phényl-10-carboxyanthracène en solution chloroformique à 0,1 gr. par litre. Maxima d'absorption à 3950, 3750, 3550, 3380, 3210 et 2820 Å.

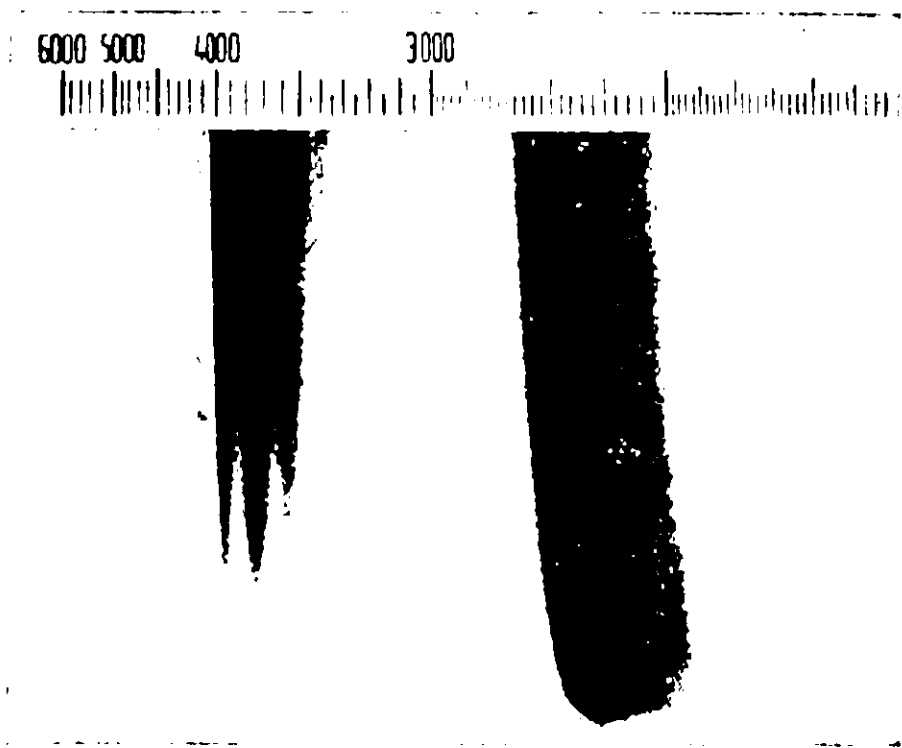


Fig. 6.

Fig. 6. Spectre d'absorption (fig. de Hartley corrigée) du 9-phényl-10-carbométhoxyanthracène en solution chloroformique à 0,1 gr. par litre. Maxima d'absorption à 3940, 3740, 3550, 3380, 3210, 2810 Å.

N° 188. — Syathéac de l'arabite racémique et de l'adonite;
par M. R. LESPIEAU

(5,7.1938.)

En vue d'obtenir une pentite par voie ascendante, je me suis arrêté à l'idée de partir d'un corps en C_3 , ceux en C_4 me paraissant moins abordables. Quant aux deux C qui manquaient alors je comptais les introduire en utilisant le dérivé dimagnésien de l'acétylène.

Comme corps en C_3 je pensais à l'acroléine, mais je m'aperçus au cours du travail qu'il valait mieux utiliser le dichlorure de celle-ci.

J'ai indiqué (*Bull. Soc. Chim.* [4], 1928, 43, 657) comment, en utilisant l'action du dichlorure d'acroléine, pris en quantité restreinte, sur le dimagnésien mixte de l'acétylène on pouvait arriver à une dichlorhydrine $CH_2Cl.CHCl.CHOH.C\equiv CH$, de laquelle il est aisé de passer à la monochlorhydrine $CH_2Cl.CHOH.CHOH.C\equiv CH$, corps bien cristallisé. C'est cette dernière qui m'a servi de point de départ, parce que la glycérine correspondante est peu commode à obtenir, et aussi parce que je jugeais préférable de passer par des acétines, celles-ci pouvant être distillées au besoin.

Triacétine $CH_2OAc-CHOAc-CHOAc-C\equiv CH$.

On obtient ce corps en chauffant un mélange de monochlorhydrine (135 g.), d'anhydride acétique (200 g.), et d'acétate de potassium (105 g.). On maintient d'abord à 100° pendant 5 heures, puis à douce ébullition pendant 12 heures au réfrigérant ascendant. On filtre à froid, lave le chlorure de potassium avec de l'éther, que l'on joint au filtrat, et on distille rapidement l'ensemble. Il passe 190 g. entre 150° et 165° sous le vide de la trompe à eau. Une rectification fournit la triacétine pure passant à $149^\circ,5-150^\circ,5$ sous 9 mm.

Analyse. — C 54,06; H 5,89; th. 54,54 et 5,78. On lui a trouvé à 24° $d. 1,1436$ et $n_D 1,4445$ d'où R. M. 56,27, théorie 55,96; ce composé acétylénique précipite le chlorure cuivreux ammoniacal en jaune.

On ne peut dans sa préparation remplacer l'acétate de potassium par celui d'argent car alors il y a réduction du sel.

Triacétine $CH_2OAc-CHOAc-CHOAc-CH=CH_2$.

On l'obtient en hydrogénant 12 g. d'acétine acétylénique par l'hydrogène en présence du palladium sur amidon de Bourguet, de 100 g. d'eau et de 50 g. d'acétate d'éthyle. On a fixé volontairement un peu moins de H_2 , 1,05 l. au lieu de 1,12 l. On est arrivé ainsi à

un liquide passant à 148-149° sous 14 mm., la distillation étant menée très lentement. On a trouvé pour ce corps :

$18^{\circ},5$ $d_{18,5} = 1,1178$, $n_D^{18,5} = 1,4418$ d'où R. M. 57,73 ; théorie 57,49.

Triacétines de pentites $\text{CH}_2\text{OAc-CHOAc-CHOAc-CHOH-CH}_2\text{OH}$.

On obtient un liquide ayant la composition correspondant à la formule précédente en fixant deux OH sur l'acétine éthylénique au moyen du chlorate d'argent dissous dans l'eau en présence d'un peu d'acide OsO_4 . Par ex., acétine 70 g., eau 1,300 l., chlorate 17 g., solution d'acide à 5 0/0 3 cm³. Au bout de deux mois le liquide précédent n'a plus précipité par l'acide chlorhydrique. On a filtré, concentré le filtrat au bain de sel sous 10 mm., et il est resté un liquide dont la R. M. serait acceptable, à 22° $d. = 1,12363$; $n_D = 1,460$; d'où R. M. 61,59 ; théorie 61,81 mais dont l'analyse présente un déficit en carbone de 1,6 0/0, peut-être parce qu'il restait un peu d'eau. Je n'ai pas osé le distiller et je l'ai employé tel quel. C'est un mélange de deux isomères, comme l'apprend la suite.

Pentacétines de pentites $\text{CH}_2\text{OAc-CHOAc-CHOAc-CH}_2\text{OAc}$.

On maintient 10 heures à 100°, puis 4 heures à 135° et enfin une demi-heure à 170° (au bain de paraffine et au réfrigérant ascendant) 18 g. de triacétines de pentites, 20 g. d'anhydride acétique, et un grain d'acétate de potassium. On chasse ensuite ce qui passe au bain de sel sous le vide de la trompe à eau, et il reste un résidu filtré qui cristallise partiellement de lui-même.

Au bout de quelques semaines on essore les cristaux par filtration sous vide. Ils sont blancs, cependant on les fait recristalliser en les dissolvant dans l'alcool méthylique bouillant et laissant refroidir. On les a ainsi fondant à 96°-96°,5. En plusieurs opérations j'ai obtenu 24 g. de cristaux. Ils ont bien la composition d'une pentacétine de pentite :

Trouvé : C 49,71 ; H 5,98 ; th. 49,72 et 6,07.

Une cryoscopie dans l'acide acétique a indiqué pour 0°,54 d'abaissement P.M. 364, théorie 362. Enfin un dosage d'acide acétique par saponification barytique a indiqué 83,2 0/0 d'acide, la théorie étant 82,8 0/0.

Or ayant attaqué l'adonite par l'anhydride acétique j'ai eu un sirop qui depuis deux ans n'a pas cristallisé, même en présence des cristaux précédents fondant à 96°. D'autre part M. Gabriel Bertrand a réussi à obtenir la pentacétine de xylite cristallisée, elle fond à 60°. (*Bull. Soc. Chim.* [5], 1936, 3, 2859). Je ne pouvais donc avoir que des cristaux de pentacétine d'arabite racémique. Or en 1934 MM. Yasuhiko Asahina et Masaiti Yanagita (*Ber.*, 1934, 67, 799) ayant trouvé de l'arabite *d* dans certains lichens et l'ayant mélangée à de l'arabite *l*, ont réussi à obtenir la pentacétine de l'arabite *dl* et ils la donnent comme fondant à 95°. C'est bien là une confirmation.

D'ailleurs la saponification de cette acétine est facile. Il suffit de maintenir à douce ébullition au réfrigérant ascendant pendant 3 heures un mélange de cette pentacétine avec 12 mol. d'alcool méthylique (théorie 5 mol.) et 0,3 g. de HCl. Après quoi on évapore et le résidu cristallise. On essore par le vide avant que la cristallisation soit trop avancée, on clairce avec un peu de méthylol, et on obtient des cristaux fondant à 105-106°, point de fusion de l'arabite racémique.

Le sirop où avaient pris naissance les cristaux de pentacétine d'arabite ne cristallisait plus, mais comme il était brúnatre, on chercha à le purifier par distillation. Celle-ci, effectuée sous un vide de 6 millièmes de mm. environ, a fourni un liquide incolore passant à 110°. Il n'y eut qu'un très faible résidu. Ce distillat avait la composition d'une pentacétine de pentite.

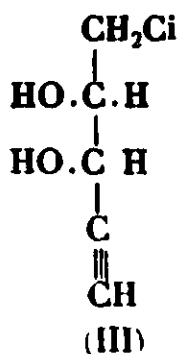
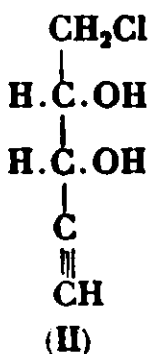
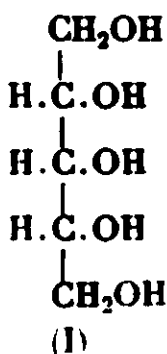
C 49,69; H 6,10. A 25° on lui trouvait : $d. = 2,2143$; $n_D = 1,444$ d'où R. M. 79,19; théorie 79,64.

On lui ajouta des germes fondant à 96° et on attendit. Il y eut alors une cristallisation extrêmement lente, qui cependant fournit 2 g. de solide. Mais au commencement de cette année, toute cristallisation ayant l'air d'avoir cessé, on saponifia le liquide restant, 20 g. environ, comme on avait saponifié la pentacétine d'arabite. Il resta cette fois des cristaux fondant de 96° à 104° (contenant peut-être un peu d'arabite?). On les repurifia par dissolution dans l'alcool éthylique absolu bouillant et refroidissement. On les a eu alors fondant à 101°,5-102°, ce qui est le point de fusion de l'adonite. En en pulvérisant un peu avec autant d'adonite du commerce on obtient une poudre fondant toujours à 101°,5-102°.

Les opérations faites dans ce travail ont donné des résidus, mais toujours en très faible quantité, trop faible pour permettre une recherche de xylite. Rien ne permet de dire qu'il s'en soit fait.

Formule stérique de la monochlorhydrine utilisée.

La production d'adonite, corps dont la formule I utilisée quand on veut représenter dans le plan sa structure spatiale, a tous ses OH secondaires du même côté de la chaîne des C, ne permet pas de donner à la monochlorhydrine initiale une formule où les deux OH présents ne seraient pas du même côté. Et comme il s'agit forcément d'un racémique, il faut représenter celui-ci par les formules II et III. Quant à la production de deux pentites elle s'explique facilement avec ces schémas. Quand dans II et III on a remplacé Cl par OH, puis $C \equiv CH$ par $CH=CH_2$, et qu'enfin on fixe 2 OH sur le $CH=CH_2$, l'OH qui se fixe sur le CH peut le faire du côté où sont déjà les OH présents, ce qui aussi bien avec II qu'avec III donne l'adonite, mais le même OH peut se fixer de l'autre côté, ce qui avec un mélange de II et de III donne l'arabite racémique. L'expérience montre qu'ici les deux fixations se font, c'est-à-dire que la position des OH déjà présents n'influe pas sur celle des OH ajoutés.



J'ai décrit (*Bull. Soc. Chem.* [5], 1938, 5, 687) un bexol :



étant donnée son origine il est probable que comme ici tous les OH sont situés du même côté.

Essais faits en partant du divinylcarbinol.

J'ai indiqué (*Bull. Soc. Chim.* [5], 1935, 2, 369) la préparation de cet alcool. Depuis j'ai essayé de lui faire fixer 4 OH: 34 g. ont été dissous dans 1500 g. d'eau en même temps que 53 g. de chlorate d'argent et un peu d'acide osmotique. La précipitation de chlorure d'argent s'est faite pendant trois mois. On a ensuite filtré, extrait à la benzine, puis concentré le liquide aqueux à 40° dans le vide. On a eu ainsi un sirop ne cristallisant pas même au bout de plusieurs années. On en a alors acétylé une partie et on a distillé l'acétine dans un vide de quelques millièmes de mm. On a eu ainsi un sirop où se sont déposés des cristaux de pentacétine d'arabite racémique. On a pu les isoler, mais on n'a pas étudié le liquide restant.

N° 189. — Étude thermique des réactions en solution.
1^{er} mémoire. — Méthode. — Cas typiques de réactions;
par Paul MONDAIN-MONVAL et René PARIS.

(11.7.1938.)

Les auteurs utilisant une méthode de calorimétrie simplifiée déterminent les dégagements de chaleur provoqués par une addition continue de réactif à une solution déterminée. En principe, chacune des réactions successives éventuelles est caractérisée par un effet thermique particulier et, par suite, chaque changement d'allure dans la courbe représentative peut signaler une nouvelle étape de la réaction. En fait, il en est bien ainsi dans un grand nombre de réactions successivement examinées par les auteurs et appartenant à des domaines très variés de la chimie minérale et organique : neutralisation des polyacides par les alcalis, déplacements dans les sels des acides faibles par les acides forts, précipitation des sels métalliques par les alcalis et formation des hydrates amphotères, précipitations de tous ordres

de la chimie analytique, formation de complexes en solution, oxydations, réductions, sulfonation, nitration, etc... Des parallèles sont établis avec les résultats fournis par les méthodes physico-chimiques habituelles, principalement par la potentiométrie que la méthode thermométrique préconisée égale presque toujours, surpasse fréquemment et domine en toutes circonstances au point de vue interprétation énergétique des réactions.

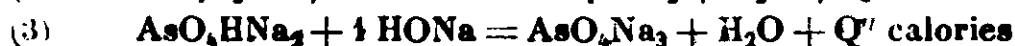
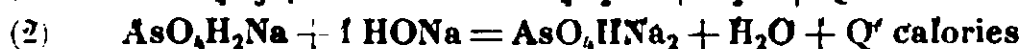
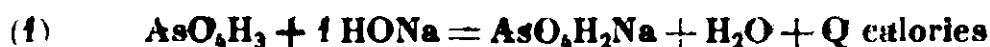
D'une manière très générale, les réactions chimiques entre corps dissons sont accompagnées d'un effet thermique sensible, plus ou moins aisément mesurable, dont la détermination permet précisément de fixer les données thermochimiques de la réaction.

Ces déterminations sont le plus souvent longues, laborieuses et délicates. Elles nécessitent un appareillage spécial et surtout une technique de la calorimétrie que l'on ne rencontre qu'exceptionnellement dans nos laboratoires. Et pourtant, la connaissance des effets thermiques évolués au cours d'une réaction est un des guides les plus précieux auxquels il convient de recourir lorsqu'il s'agit de préciser dans ses détails le mécanisme intime de cette même réaction. Sans doute, les nombreuses déterminations, directes ou indirectes, que l'on trouve groupées dans les tables thermochimiques fournissent bien à cet égard un renseignement intéressant, mais qui ne nous apporte qu'une donnée globale sur l'effet thermique de réaction; donnée d'ensemble incapable de signaler les diverses étapes éventuelles qu'a pu franchir cette réaction avant de parvenir à son terme, bien plus impuissante encore à préciser ces étapes et à fixer par là même, le mécanisme de la réaction.

On étudie fréquemment par voie physique la marche d'une réaction chimique en ajoutant à une solution d'une substance réactante donnée, des quantités croissantes de réactif et en mesurant après chaque addition, les variations d'une propriété physique bien choisie de la solution ainsi obtenue. Suivant les circonstances, telle ou telle des propriétés physiques se révèle particulièrement avantageuse, soit au point de vue de la facilité des mesures, soit vis-à-vis de la sensibilité de la méthode, particulièrement en ce qui concerne la perception des étapes éventuelles de la réaction. Certaines propriétés sont d'étude délicate ou montrent peu de sensibilité comme la densité et l'indice de réfraction. D'autres, en revanche, grâce en partie à la mise au point et à la diffusion d'appareillages de précision, sont particulièrement en faveur pour l'étude des électrolytes en solution aqueuse : conductibilité électrique, force électromotrice et concentration des ions hydrogène. Elles sont journellement utilisées et donnent, en général, des résultats très satisfaisants sans toutefois qu'aucune puisse prétendre à l'emporter nettement sur les autres, chacune d'elles ayant une sensibilité variable vis-à-vis des diverses étapes d'une réaction, comme nous le montrerons chemin faisant sur des exemples précis. Ces méthodes élégantes s'épaulent réciproquement mais elles ne font pas double emploi et chacune d'entre elles,

prise isolément, est insuffisante pour percevoir avec certitude les diverses étapes d'une réaction.

Une méthode toute semblable peut être envisagée en ajoutant à une solution renfermée dans un calorimètre des quantités régulièrement croissantes d'un réactif et en déterminant, après chaque addition, la quantité de chaleur mise en jeu par suite de la réaction. Supposons que cette réaction s'effectue en plusieurs étapes, comme par exemple la neutralisation de l'acide arsénique par la soude. Les étapes de cette neutralisation pourraient être schématisées par les équations suivantes :



Chacune de ces étapes se traduit par une évolution thermique différente qui lui est particulière. Si donc on construit une courbe représentative des quantités de chaleur dégagées en fonction de la proportion de soude ajoutée à une quantité déterminée d'acide arsénique, on obtiendra trois branches de courbe (voisines de segments de droites) s'intercoupant à angles vifs; chacun des points d'intersection signalant la fin d'une étape schématisée par l'une des équations ci-dessus et le début de l'étape suivante, caractérisée par un nouvel effet thermique. Inversement, l'apparition de points anguleux sur la courbe représentative des chaleurs de réaction accuse le passage d'une étape de réaction à une étape différente.

Telle quelle, la méthode serait d'application extrêmement laborieuse dans la pratique. Une simplification très importante a été introduite par Dutoit et Grobet (1). Au lieu de porter en ordonnées sur le diagramme représentatif les quantités de chaleur évoluées en fonction des additions successives de réactif, ces savants se contentent d'y porter les variations de la température du contenu du calorimètre. Il devient alors inutile de connaître à chaque instant la capacité calorifique de la solution en expérience. En revanche, les effets thermiques ne peuvent plus alors être déterminés exactement. On n'effectue plus à proprement parler de mesures calorimétriques. Mais la courbe des variations de température ainsi tracée présente néanmoins plusieurs branches s'intercoupant en des points anguleux qui permettent de situer très exactement la fin d'une étape de la réaction et le début de l'étape suivante, aussi bien, sinon mieux qu'avec le procédé dont nous avons rappelé tout à l'heure le principe et surtout avec une rapidité incomparablement supérieure (fig. 1).

L'intérêt de cette méthode simplifiée ne se limite pas seulement à la connaissance de ces diverses étapes. Comme l'examen de nos diagrammes pourra permettre de s'en convaincre aisément, la netteté des points anguleux est très fréquemment suffisante pour situer avec précision la fin de chaque réaction partielle. Dans beaucoup de cas même, cette netteté est très supérieure à celle des

points anguleux obtenus par conductibilité ou des points d'inflexion des courbes potentiométriques. Il est donc possible d'envisager ainsi, à très bon compte, un nouveau procédé de dosage volumétrique, capable de remplacer, le cas échéant, un dosage gravimétrique incertain ou inexistant, et toujours intéressant de toutes façons par sa rapidité et la simplicité de sa technique.

Dutoit et Grobet utilisant cette méthode de calorimétrie simplifiée ont étudié la neutralisation par les alcalis de certains polyacides (phosphorique et periodique) et la précipitation de quelques hydrates métalliques. Dean, Mayr et Fish (2) (3) ont montré qu'elle pouvait présenter de l'intérêt comme procédé d'analyse quantitative par liqueurs titrées. Nous nous étions tout d'abord proposé d'en étendre l'application à l'étude de la formation des complexes qui peuvent prendre naissance par *redissolution* d'un précipité primitivement formé, dans un excès de réactif (4). Les résultats très satisfaisants que nous avons obtenus nous ont incité à poursuivre des recherches semblables dans des voies différentes. C'est ainsi que nous avons été amenés à examiner systématiquement le mécanisme de nombreuses réactions de précipitations de l'analyse qualitative minérale. Beaucoup d'entre elles, représentées comme très simples dans les traités d'analyse, se révèlent en réalité comme extrêmement complexes, lorsqu'on les examine de près par les méthodes physico-chimiques. L'étude thermique de ces précipitations, effectuée dans les conditions mêmes où ces précipités prennent naissance, permet dans beaucoup de cas, de leur attribuer ou non une composition définie sans avoir à les séparer, ce qui est fréquemment irréalisable sans altération. Elle donne en outre la possibilité de les suivre sans peine au cours de leur évolution ultérieure.

Appareil et Technique opératoire.

L'appareil utilisé se compose essentiellement d'un vase de Dewar cylindrique d'une capacité de 250 cm³ qui joue le rôle de calorimètre. Il est enfermé avec interposition de cales en liège dans un récipient de porcelaine, lui-même calorifugé par une enveloppe de feutre. Les pertes de chaleur par conduction et rayonnement sont ainsi extrêmement réduites. Le Dewar est muni d'un bouchon de liège percé de trois trous destinés à laisser passer le thermomètre calorimétrique, l'agitateur et le tube d'écoulement de la burette.

Le thermomètre est un Beckmann divisé en centièmes de degré. Il y a avantage à utiliser un modèle à petit réservoir qui présente moins d'inertie aux rapides variations de la température. La lecture des indications de la colonne mercurielle est facilitée, le cas échéant, par l'emploi d'un dispositif d'observation composé d'une loupe et d'une petite ampoule électrique, placé sur le thermomètre et coulissant le long de ce dernier. La température peut ainsi être lue au demi-centième de degré. Cette précision est d'ailleurs rarement nécessaire et dans de nombreux cas, un thermomètre divisé en vingtièmes de degrés peut rendre des services tout à fait suffisants.

L'agitateur est constitué par une tige de verre munie d'une hélice asymétrique immergée dans la solution du Dewar. Cette tige est montée sur un roulement à billes qui lui évite tout flottement latéral au cours de sa rotation. Une agitation vigoureuse est nécessaire, particulièrement lorsqu'il s'agit de redissoudre un précipité dans un excès de réactif.

La burette de 50 cm³ contenant le réactif est calorifugée par un large tube de verre concentrique (diamètre 35 mm.) qui l'entoure comme d'un manchon et crée ainsi une sorte de jaquette d'air. Un thermomètre fixé contre la burette à l'intérieur du manchon renseigne sur la température moyenne de la jaquette. Un second thermomètre que l'on peut introduire dans la burette permet de connaître avant l'expérience la température du réactif. Le robinet et le bec de la burette sont entourés de coton maintenu dans une enveloppe de feutre. La manœuvre du robinet s'effectue de façon à éviter l'échauffement causé par l'approche de la main. Enfin le bec de la burette est suffisamment allongé pour pénétrer à l'intérieur du vase de Dewar. L'ensemble de l'appareil et des flacons contenant les solutions étudiées est placé à l'avance dans une pièce située au sous-sol et ne subissant que de faibles variations de température.

Pour effectuer une mesure, on verse dans le vase de Dewar au moyen d'une pipette jaugée, 50 ou 100 cm³ de la solution étudiée. On remplit la burette du réactif approprié. On met en place les divers thermomètres, on fait tourner à vitesse très modérée l'agitateur et laisse aux solutions le temps nécessaire pour que leur température se soit uniformisée. Peu importe d'ailleurs que les températures du contenu du Dewar et de celui de la burette ne soient pas identiques. Dans certains cas d'échauffements importants au cours de la réaction, il peut d'ailleurs y avoir intérêt à ce que la température initiale du contenu du Dewar soit amenée à quelques degrés au-dessous de la température ambiante de façon que celle-ci se situe approximativement au milieu de l'intervalle des températures initiale et finale. On diminue ainsi notablement les pertes de chaleur par rayonnement.

Lorsque la température du Dewar est devenue sensiblement constante, on imprime à l'agitateur sa vitesse normale de rotation, ce qui provoque une élévation régulière, mais très lente, de la température. Au bout d'une période initiale de 5 minutes on commence les additions de réactif, en principe cm³ par cm³. On verse donc rapidement 1 cm³ de réactif à la minute 0. L'observation du Beckmann permet d'apprécier l'élévation de la température qui se stabilise généralement de 30 à 45 secondes après l'addition du réactif. On note cette température à la minute 1; on verse ensuite un deuxième cm³, etc... En résumé on manœuvre le robinet et effectue une lecture toutes les minutes. Les vibrations légères causées au thermomètre par la rotation de l'agitateur facilitent l'obtention de l'équilibre de la colonne mercurielle.

L'expérience achevée, on construit le diagramme représentatif en portant en abscisses les cm³ de réactif ajoutés et en ordonnées les lectures de thermomètre qui leur correspondent. Il est très aisé

d'ailleurs, avec un peu d'habitude, de tracer directement cette courbe sur papier millimétrique, sans noter les températures, ce qui abrège d'autant les essais et permet de mieux suivre à mesure qu'ils se déroulent les divers stades de la réaction (*fig. 1, 2 et 3*).

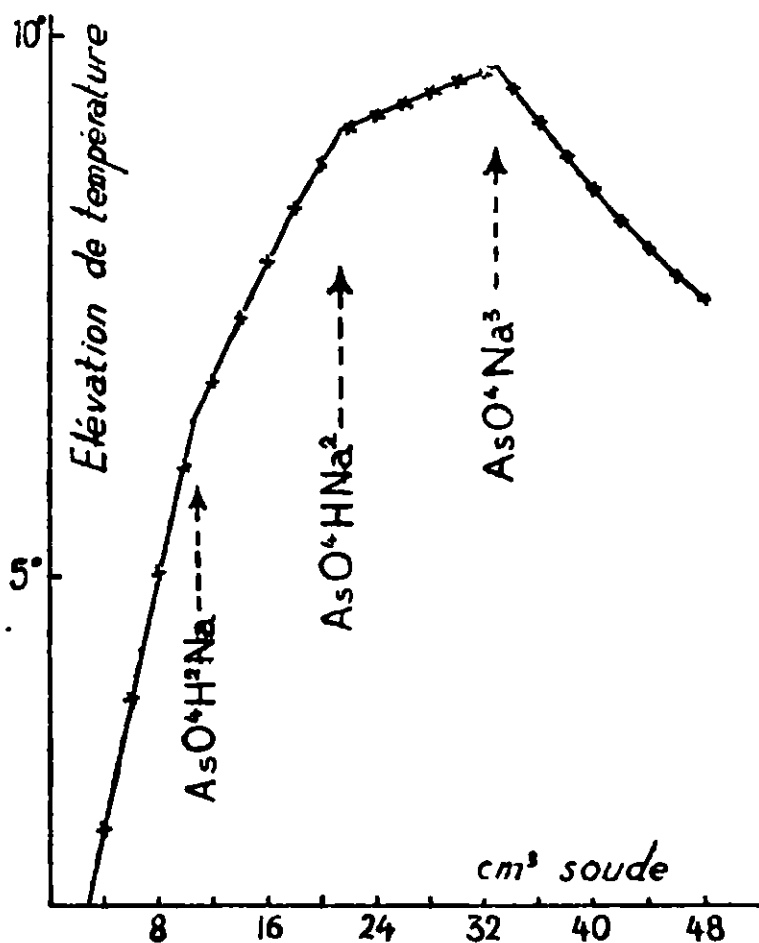


Fig. 1.

Ainsi que nous l'avons déjà indiqué, le diagramme ainsi obtenu comporte habituellement plusieurs branches de courbe. Celles-ci, d'allure presque rectiligne, ne se confondent cependant jamais en réalité avec des segments de droite comme il est aisé d'en saisir la cause. Supposons, en effet, que chaque cm^3 de réactif ajouté au contenu du Dewar, développe, par suite de la réaction qui en résulte, une même quantité de chaleur. Par suite des additions successives du réactif, la valeur en eau du contenu du Dewar se modifie pour deux raisons : tout d'abord par suite de l'accroissement continu de sa masse, ensuite par la variation progressive de sa chaleur spécifique; la première de ces deux causes l'emportant d'ailleurs très sensiblement sur la seconde. Il en résulte que l'élévation de température du contenu du Dewar provoquée par l'apport du deuxième cm^3 de réactif sera légèrement inférieure à celle provoquée par le premier et ainsi de suite.

D'autre part, au cours d'une détermination, la température du réactif de la burette demeure très sensiblement constante et voisine de l'ambiante. Au contraire, celle du contenu du Dewar s'en écarte peu à peu par suite de la chaleur dégagée par la réaction.

Il en résulte que, tandis qu'au début de la détermination on mélangeait deux solutions de températures très voisines, on verse, vers la fin, une solution froide dans une solution chaude. A ce moment, pour un même effet thermique produit par chaque cm³ de réactif, l'élévation de température subie par l'ensemble sera plus réduite.

La courbe représentative des élévations successives de température ne sera donc pas représentée par une droite, mais par une courbe, pratiquement très tendue, tournant sa convexité vers l'axe des températures. Sa légère courbure peut d'ailleurs être accentuée par les pertes de chaleur par rayonnement et conductibilité du contenu du Dewar. Mais dans la pratique, lorsque l'écart de température de ce contenu avec l'ambiant ne dépasse pas deux ou trois degrés cette influence est insensible. Elle devrait naturellement être prise en considération si l'on se proposait d'effectuer de véritables mesures de l'effet thermique évolué, mais tel n'est pas, comme nous l'avons déjà précisé, le but assigné aux recherches poursuivies.

La dernière branche de courbe correspondant à la simple dilution d'une solution froide dans une solution plus chaude présente une allure naturellement tombante et, comme dans toutes les déterminations calorimétriques une courbure dont la concavité se tourne vers l'axe des températures.

Dans la pratique, la courbure des branches de courbe obtenues est très faible. Elle est, en tout cas, si régulière qu'elle n'apporte aucune gêne à une extrapolation éventuelle, dans le cas où celle-ci est nécessaire.

D'une manière générale, les branches de courbe obtenues s'intercoupent avec formation d'un point anguleux très net qui permet de situer avec une très bonne précision la fin d'une réaction et le début d'une réaction différente. Cependant, dans certains cas le raccordement des deux branches s'effectue par l'intermédiaire d'un arc de courbe à faible rayon, sans point anguleux, qui ne peut évidemment définir qu'avec une certaine ambiguïté le terme et le début des deux réactions qui se font suite. Très souvent, la question peut être tranchée par une légère extrapolation des deux branches de courbe, mais parfois, dans des cas extrêmes, l'étendue de l'arc de raccordement est telle que cette extrapolation ne peut être effectuée et que l'incertitude subsiste sur la position exacte du point de fin de réaction.

Il résulte assez nettement de nos recherches que l'origine de ces raccords à faible rayon réside, lorsqu'il s'agit de réactions se poursuivant en milieu hétérogène (liquide, solide), dans le délai nécessaire à l'évolution des réactions entre phases distinctes; délai plus ou moins considérable, mais jamais négligeable et parfois même relativement long par rapport aux intervalles de temps qui séparent deux additions consécutives du réactif. Certaines réactions hétérogènes se poursuivent en effet lentement. C'est en particulier le cas de la redissolution, souvent fort laborieuse, d'un précipité par un excès de réactif. C'est également celui de certaines précipitations qui ne sont pas rigoureusement instantanées.

Il en résulte, dans ce dernier cas, que le dégagement de chaleur causé par la cristallisation du précipité (chaleur de dissolution changée de signe) n'est pas encore terminé au moment de l'addition suivante de réactif et chevauche par suite le nouvel effet thermique provoqué par cette dernière. On peut ainsi aisément concevoir que la précipitation se poursuivra encore après l'addition de la quantité strictement nécessaire du réactif et que, cette précipitation étant toujours accompagnée d'un effet thermique, le point anguleux qui devait en marquer le terme soit en quelque sorte étalé et se présente sous forme d'un raccordement courbe.

Il est en principe possible d'y remédier en augmentant la vitesse de la réaction. Plusieurs procédés permettent d'y parvenir (élévation de la température, emploi de catalyseurs, parfois augmentation de la concentration des substances réagissantes). On peut également espacer dans le temps les additions de réactif, de façon à laisser à la réaction provoquée par l'une d'elles le délai nécessaire pour atteindre son terme avant de procéder à l'addition suivante. Avec un calorimètre réellement adiabatique, le procédé serait parfait. Dans la pratique, l'emploi d'un vase de Dewar ne permet d'augmenter l'intervalle de deux additions successives que dans une proportion assez faible, les pertes de chaleur par rayonnement et conductibilité devenant gênantes, lorsque l'expérience est par trop prolongée. Cette prolongation de la durée des expériences est d'ailleurs en elle-même un inconvénient grave qui fait perdre à la méthode une bonne partie de ses avantages principaux : la rapidité et la simplicité.

Selon nous, c'est là l'écueil que peut parfois rencontrer la méthode de calorimétrie simplifiée, destinée à fixer le terme de réactions hétérogènes et à préciser la composition de combinaisons définies. Excellente pour des réactions rapides, elle ne peut pins donner que des indications assez vagues dans le cas de réactions lentes. Il convient d'ailleurs d'ajouter que dans ce dernier cas, et pour diverses raisons sur lesquelles nous aurons l'occasion de revenir, les méthodes potentiométriques ne permettent pas d'obtenir des résultats sensiblement supérieurs.

Sens d'observation des réactions. Dilution.

En analyse qualitative, une pratique absolument générale conduit à verser dans la solution étudiée des quantités d'abord faibles, puis notables, d'un réactif classique et à observer la formation d'un précipité ou d'une réaction dont les caractéristiques permettent de déterminer dans une certaine mesure la nature de l'anion ou du cation de la solution soumise à l'étude. Nous procédons d'une manière toute semblable avec la méthode thermométrique en remplaçant toutefois l'observation visuelle et purement qualitative par la mesure de la quantité de chaleur évoluée. Mais dans l'un comme dans l'autre cas, les résultats obtenus (précipités, réactions...) sont essentiellement différents si l'on verse progressivement le réactif dans la solution étudiée, ou au contraire cette solution dans le réactif. Autrement dit, la nature de l'excès de

l'une des deux substances réagissantes joue un rôle *capital* sur le processus de la réaction. C'est là un fait évidemment des plus connus en principe, mais qui est habituellement passé sous silence dans les traités d'analyse et dont l'omission provoque dans ces mêmes traités l'introduction de regrettables erreurs. Un exemple simple en fera saisir la portée.

Versons dans une solution normale de Sulfate de Cadmium une solution normale de soude caustique. L'étude thermométrique de la réaction montre de façon particulièrement nette qu'il se précipite le sulfate basique $\text{SO}_4\text{Cd}, 3\text{CdO}$, insoluble et inattaqué dans un excès de soude et non pas l'hydroxyde, sensiblement de même aspect, très généralement mentionné dans les traités. Si au contraire, nous versons progressivement dans la soude la solution de sulfate de cadmium, on obtient immédiatement l'hydroxyde $\text{Cd}(\text{OH})_2$ dès le début de la précipitation et il n'apparaît pas de sels basiques. La confusion des combinaisons, blanches toutes deux, ne peut être faite si l'on emploie la méthode thermométrique. D'autre part le changement de marche apporté a permis de saisir le mécanisme — ici très simple — de deux réactions totalement différentes.

Il nous reste à dire un mot de la concentration des solutions étudiées. Elle ne peut, bien entendu, être fixée à priori identique pour toutes les réactions. C'est pour chacune d'entre elles un cas d'espèce dont la raison est facile à concevoir et touche, d'une part, à la diversité de solubilités des sels soumis à notre étude, de l'autre aux écarts considérables des effets thermiques mis en jeu au cours du mélange de deux solutions d'électrolytes. Parmi ces derniers, certains sont relativement faibles et ne peuvent être aisément observés qu'entre solutions concentrées. D'autres, beaucoup plus importants, provoqueraient dans les mêmes conditions de concentration, des élévations de température trop considérables du contenu du Dewar et conduisent en conséquence à une dilution préalable des solutions. Toutefois, il nous apparaît comme généralement désirable, de travailler, autant que possible, sur des solutions concentrées, plus avantageuses en effet au point de vue de la netteté des courbes thermométriques et de leurs points d'intersection. C'est par là d'ailleurs que, tout en donnant des résultats au moins équivalents à ceux de la méthode potentiométrique, la méthode thermométrique ne fait pas double emploi avec cette dernière. Celle-ci, en effet, ne peut, généralement, donner satisfaction qu'avec des solutions relativement diluées, tandis que la méthode thermométrique s'accommode de l'emploi de solutions très sensiblement plus concentrées (*).

Il convient par ailleurs de ne pas oublier, lorsque l'on effectue une mesure calorimétrique en mélangeant des solutions aqueuses d'électrolytes relativement concentrées, l'existence de leurs chaleurs de dilution. Celles-ci peuvent parfois être suffisamment élevées, relativement à l'effet thermique principal que l'on étudie, pour parvenir à le masquer ou tout au moins à le rendre moins

(*) Nous insisterons ultérieurement sur l'intérêt que présente un renouvellement des déterminations avec une dilution différente.

aisément perceptible. Une pratique très recommandable, lorsque l'on utilise un réactif donné pour une série déjà importante de déterminations, consiste à apprécier dans le même calorimètre et selon la même technique opératoire cette chaleur de dilution, en versant le réactif dans de l'eau pare contenue dans le Dewar.

Mesures calorimétriques.

Nous avons déjà insisté sur le fait que la méthode thermométrique n'était pas destinée à la mesure exacte des quantités de chaleur évoluées au cours d'une réaction chimique, mais qu'elle convenait bien plutôt à percevoir avec netteté les diverses étapes de celle-ci. Il convient cependant de signaler que dans le cas de réactions simples, telle par exemple que la formation d'une seule combinaison insoluble et sa précipitation quasi instantanée, la méthode thermométrique peut parfaitement donner une mesure de la chaleur de réaction avec une précision très satisfaisante, peu inférieure à celle des déterminations calorimétriques soignées. Il est nécessaire, dans cette éventualité, de connaître la valeur en eau du calorimètre ainsi que la chaleur spécifique et les températures des solutions réagissantes et de la solution finale. Afin de pouvoir négliger les pertes de chaleur par rayonnement et conductibilité, on devra effectuer le mélange très rapidement, ce qui est possible si l'on a eu le soin d'effectuer auparavant une expérience préliminaire destinée à fixer seulement la quantité de réactif à ajouter au contenu du Dewar pour que la réaction soit complète. On verse alors en une seule fois, au cours de l'expérience définitive, la presque totalité de cette quantité de réactif dans la solution du Dewar, puis à deux ou trois reprises, de petites quantités de réactif de façon à dépasser quoique de peu, le terme de la réaction. On peut ainsi percevoir très exactement la position du point anguleux de la courbe représentative et la température correspondante qui, si l'opération a été rapidement menée, n'aura à supporter aucune correction.

Si d'ailleurs une correction était jugée nécessaire, l'étude du refroidissement du contenu du Dewar permettrait de la calculer. Mais ce faisant, on tombe progressivement dans toutes les difficultés et les longueurs de la calorimétrie proprement dite, sans les contrebalancer par aucun avantage particulier d'appareillage. Aussi convient-il, selon nous, de considérer la méthode thermométrique surtout comme une méthode d'investigation très précieuse des diverses étapes d'une réaction, particulièrement remarquable par sa simplicité, sa rapidité et, comme nous le verrons, la netteté des résultats obtenus. Elle peut également fournir un ordre de grandeur excellent des effets thermiques correspondant à chacune des étapes révélées et, moyennant quelques précautions, en donner une mesure approchée très satisfaisante. Mais il n'est pas à recommander de chercher à l'utiliser comme méthode calorimétrique à proprement parler, sous peine de lui faire perdre le bénéfice des qualités qui en rendent l'emploi commode et fructueux.

Cas typiques des réactions étudiées.

Nos études thermométriques des diverses étapes d'une réaction ont été poursuivies dans des domaines assez différents. En chimie minérale, nous avons été amenés à reprendre la question de la neutralisation par les bases de nombreux polyacides. Ainsi qu'on le verra ultérieurement, la méthode thermométrique permet d'obtenir d'excellents résultats non seulement pour la neutralisation des acides forts par les bases fortes mais encore dans le cas particulier de la neutralisation des acides faibles (borique, arsénieux, acétique) par les bases faibles telles que l'ammoniaque; c'est-à-dire précisément dans un domaine où les méthodes physicochimiques habituellement employées ne donnent guère satisfaction. Nous avons également étudié le déplacement dans leurs sels des acides faibles par des acides forts. La précipitation des sels métalliques par les alcalis et particulièrement la formation des sels basiques et des hydroxydes amphotères ont été également l'objet de nos investigations. Nous avons en outre passé en revue la plupart des précipitations classiques de la chimie analytique (sulfures, ferrocyanures, chromates, etc.) ce qui permet de redresser un certain nombre d'erreurs d'interprétation courantes et de fixer plusieurs formules indécises... Enfin, la question des complexes qui avait été l'objet de nos premières recherches (4) n'a pas été laissée de côté et l'emploi de la méthode thermométrique a permis d'obtenir d'intéressants résultats, parmi les complexes du cyanogène plus particulièrement.

En chimie organique, la méthode thermométrique possède un domaine d'application très étendu et relativement peu exploité dans presque chacun de ses chapitres : oxydation, réduction, sulfonation, nitration, etc. Il est nécessaire, vu l'importance très variable des effets thermiques obtenus et la nature particulière des solvants à utiliser de modifier quelque peu dans chaque cas la méthode mère, mais celle-ci permet dans des circonstances très variées de saisir presque à tout coup et de façon particulièrement nette les diverses étapes de ces réactions.

Les résultats obtenus dans ces différents domaines seront rassemblés dans de prochains mémoires. Afin cependant de donner dès à présent une idée de l'intérêt des renseignements que peut fournir l'emploi de la méthode thermométrique, il nous a semblé indiqué pour illustrer notre exposé, de choisir dans nos documents expérimentaux trois exemples typiques distincts se rapportant à une neutralisation, à une précipitation et à la formation d'un complexe.

1° Neutralisation de l'acide arsénique par la soude.

Dans le Dewar 25 cm³ d'une solution d'AsO₄H₃ à 106 g. par litre soit 0,746 mol./litre.

Dans la burette, solution de HONa à 69,21 g. par litre, soit 1,73 mol./litre.

Verser la soude par portions de 2 cm³ dans l'acide. Tracer la courbe d'échauffement du contenu du Dewar (fig. 1). L'élévation

de température est relativement considérable (voisine de 9°). La courbe obtenue présente trois brisures. La première correspond à la fin de la réaction :



et à la formation du sel monosodique (10,8 cm³ HONa).

La seconde (21,6 cm³ HONa) correspond à la fin de la réaction :



et à la formation du sel disodique.

La troisième (32,4 cm³ HONa) accuse la fin de la réaction :



et la formation du sel trisodique.

Les flèches, portant l'indication du sel correspondant, tracées sur le graphique ont pour abscisse la quantité *théorique* de sonde nécessaire à la formation de chacun de ces sels. On voit aisément que les trois points anguleux obtenus par légère extrapolation des trois branches de courbes coïncident de façon presque parfaite avec les formules prévues des trois sels. Leur formation, en solution, n'est donc pas douteuse.

Les pentes inégales des trois premières branches de courbe mettent en évidence les écarts relatifs des trois effets thermiques Q, Q' et Q'' qui leur correspondent respectivement soit, selon Thomsen : 14,99; 12,58 et 8,33 kg. calories. La quatrième branche de courbe, d'allure très descendante, traduit l'abaissement de température provoqué par la dilution de la solution de sonde froide dans le contenu tiède du Dewar.

Le caractère triacide de l'acide arsénique apparaît donc d'une façon particulièrement nette sur ce diagramme.

Chacune des trois fonctions acides se manifeste à son rang sur la courbe obtenue qui les classe en outre au point de vue de leur affinité pour l'alcali. Sans y insister davantage pour le moment, il n'est pas inutile de souligner ici que si les méthodes physico-chimiques habituellement employées (conductibilité, potentiométrie, etc.) sont capables de révéler également, avec plus ou moins de netteté toutefois, les trois acidités de l'acide arsénique elles sont totalement impuissantes à les différencier en quoi que ce soit au point de vue énergétique.

2° Précipitation du ferrocyanure de plomb.

Dans le Dewar 50 cm³ d'une solution d'acétate de plomb contenant 58,04 g. de Pb au litre, soit 0,28 at./litre.

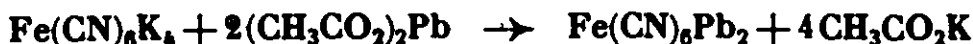
Dans la burette, solution de ferrocyanure de potassium contenant 121,0 g. de Fe(CN)₆K₄ au litre soit 0,33 moi./litre.

Verser le ferrocyanure par portions de 2 cm³ dans l'acétate de plomb. Tracer la courbe d'échauffement du Dewar (*fig. 2*). élévation de température de 1°,2.

La courbe obtenue présente deux branches s'intercoupant en un point anguleux particulièrement net. Son abscisse, lue sur le gra-

pbique, est de 21,2 cm³ de ferrocyanure. La quantité *théorique* de cette solution nécessaire pour former le ferrocyanure de plomb Fe(CN)₆Pb₂ serait de 21,3 cm³ (abscisse de la flèche indicatrice). La concordance est donc très bonne eu égard au fait que les titres des solutions de plomb et de ferrocyanure ne sont pas connus eux-mêmes avec une précision infinie.

La réaction, suivie thermiquement, peut donc s'écrire :



La première branche de courbe correspond à la réaction de formation et de précipitation du ferrocyanure de plomb, précipitation qui s'accompagne d'un dégagement de chaleur. La deuxième branche est relative à la dilution de la solution froide de ferrocyanure de potassium dans une solution plus chaude d'acétate de potassium.

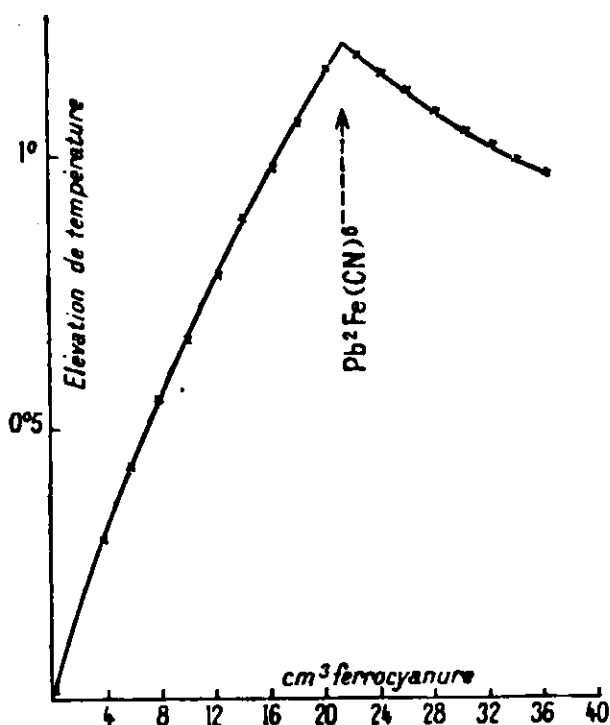


Fig. 2.

Notre étude thermique permet donc de confirmer le fait que le précipité blanc obtenu en versant une solution de ferrocyanure de potassium dans une solution d'acétate de plomb n'est autre que le ferrocyanure de plomb, de formule Fe(CN)₆Pb₂. Mais cette formation d'un ferrocyanure simple est loin de constituer un cas général. Ainsi qu'on le verra plus loin, seuls l'argent, le plomb, le zinc et le fer donnent des ferrocyanures normaux. Les sels de nickel, de cobalt, de cadmium, au contraire, donnent avec le ferrocyanure des précipités dont la composition varie avec les proportions des réactifs en présence. Ces anomalies sont très nettement accusées par la méthode thermométrique qui permet de fixer à ces précipités une composition globale toujours comprise entre Fe(CN)₆MeK₂ et [Fe(CN)₆]₃Me₄K₄, ce qui s'interprète aisément en considérant ces précipités comme des solutions solides de composition variable

suivant les conditions de précipitation. L'abscisse du point anguleux des courbes thermométriques varie en effet, entre deux extrêmes selon les concentrations relatives des solutions utilisées. La méthode thermométrique a donc permis de saisir immédiatement ces anomalies et d'interpréter ce cas particulièrement délicat.

3° Formation d'un complexe cyanomercurique.

Dans le Dewar, 50 cm³ d'une solution de chlorure mercurique à 50 g. par litre. Dans la burette, solution de cyanure de potassium à 68,15 g. par litre. Verser la solution de CNK dans la solution de Cl₂Hg par portions successives de 2 cm³. Échauffement important du contenu du Dewar. Tracer la courbe thermométrique (fig. 3). Élévation très notable de la température de près de 6°,4. A aucun moment, il n'y a formation de précipité. Les réactions s'effectuent uniquement en milieu homogène.

La courbe thermométrique comporte trois branches s'intercoapant en deux points anguleux correspondant respectivement d'après leurs abscisses (18,98 et 37,96 cm³ de CNK) théoriquement aux termes de deux réactions successives :



c'est-à-dire d'abord à la formation de cyanure mercurique trop soluble pour précipiter, puis à celle du complexe non dissocié $[\text{Hg}(\text{CN})_4]\text{K}_2$, également soluble, de formule identique à celle du composé qu'on peut obtenir cristallisé. Cette formation est rendue ici extrêmement aisée à percevoir à cause du dégagement de chaleur important qui l'accompagne.

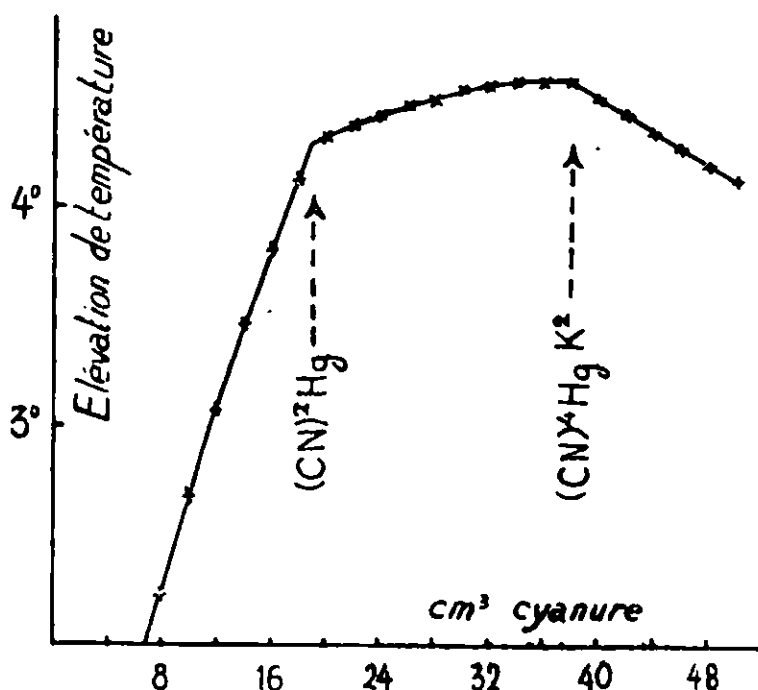


Fig. 3.

Le même complexe peut aussi être observé avec une égale netteté par la même méthode, en versant dans une solution de cyanure mercurique $(\text{CN})_2\text{Hg}$ une solution de cyanure de potassium. La courbe obtenue se compose de deux branches s'intercoupant en un point anguleux d'abscisse correspondant à $[\text{Hg}(\text{CN})_4]\text{K}_2$.

Il semble ressortir des travaux de Sherrill (5) qu'il puisse exister un second complexe cyané correspondant à la formule $(\text{CN})_2\text{Hg}, \text{CNK}$, ce complexe n'étant pas, selon lui, dissocié en solution aqueuse, en cyanure mercurique et cyanure de potassium. S'il en était ainsi, ce complexe devrait se signaler sur nos courbes thermométriques par un point anguleux dont l'abscisse se situerait exactement au milieu de celles du cyanure mercurique et du complexe $[\text{Hg}(\text{CN})_4]\text{K}_2$.

Or, ce point anguleux n'apparaît en aucune façon sur la branche de courbe correspondante. Toutefois celle-ci présente une légère courbure très régulière et assez sensible. Rapprochant cette observation d'un ensemble de remarques effectuées au cours de déterminations thermométriques analogues, il est possible d'admettre que cette légère courbure, indice d'un faible dégagement de chaleur, accuserait bien en effet, une formation très limitée du complexe $(\text{CN})_2\text{Hg}, \text{CNK}$, ce dernier étant presque complètement dissocié en solution aqueuse. Les courbes potentiométriques correspondantes de Glasstone (6), si elles révèlent par un point d'inflexion très net la formation du complexe $[(\text{Hg}(\text{CN})_4)]\text{K}_2$ sont absolument muettes en revanche en ce qui concerne le complexe $\text{Hg}(\text{CN})_2, \text{KCN}$.

Ici encore la méthode thermométrique, capable de donner comme on le voit d'intéressants renseignements sur la constitution des complexes se montre plus explicite que la méthode potentiométrique.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) DUTOIT et GROSET, *J. Chim. Phys.*, 1921, 19, 324 et 331.
- (2) DSAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1924, 46, 855, et 1925, 47, 64.
- (3) MAYR et FISH, *Z. anal. Chem.*, 1929, 76, 418.
- (4) MONDAIN-MONVAL et R. PARIS, *C. R.*, 1934, 198, 1454 et 1934, 199, 863.
- (5) SHERRILL, *Z. Phys. Chem.*, 1903, 43, 704.
- (6) GLASTONE, *J. Chem. Soc.*, 1930, p. 1237.

(Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse.
Laboratoire de Chimie physique.)

N° 190. — Recherches sur quelques matières colorantes aziniques dérivées de la naphthaline; par S. MIHAÉLOFF.

(11.7.1938.)

La 4-acétamino-1.2-naphtylène diamine a été obtenue et décrite par quelques auteurs. Il résulte des travaux publiés sur cette question : que cette ortho-diamine se condense normalement avec la phénanthrène-quinone en formant une azine ; qu'il y a, d'autre part, forma-

tion d'un produit d'oxydation caractéristique, lorsque la diamine se trouve en contact prolongé avec l'air.

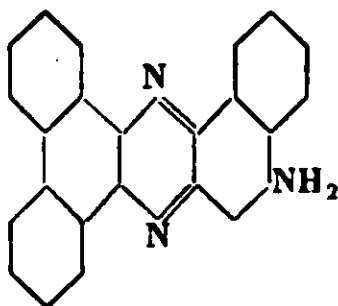
Partant de ce point acquis, j'ai étudié les propriétés de cette base et suis arrivé à préparer un certain nombre d'azines en la condensant avec l'ortho-dicétones.

J'ai constaté, par ailleurs, que le produit d'oxydation sus mentionné appartient également à la classe des azines dont j'ai déterminé la constitution.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Condensation de la diamine avec la phénanthrène quinone.

J'ai réalisé la saponification du groupe acétamino de l'azine, non effectué jusqu'à maintenant, et ai étudié en même temps les propriétés de la nouvelle azine, à laquelle, en vertu de son mode de formation, il convient d'attribuer la formule suivante.



Pour obtenir son dérivé acétylé, préparé et analysé déjà par quelques auteurs, qui toutefois ne l'avaient pas purifié par cristallisation, on dissout 1,0038 de diamine et 1,0375 de quinone, séparément, dans les quantités nécessaires d'acide acétique glacial. La dissolution de la diamine est grandement facilitée par l'addition à l'acide acétique de 1/10^e de son volume d'eau. Après réunion de deux solutions encore chaudes, le tout se prend, très rapidement, en un magma *jaune clair* de cristaux microscopiques de l'azine.

Après une heure de repos, on filtre à la trompe, lave à l'acide acétique, puis à l'alcool et sèche. La solution du nitrobenzène bouillant laisse déposer des aiguilles *jaune clair* lorsqu'on la laisse refroidir très lentement. (Un refroidissement rapide donne une masse gélatineuse (colloïdale) non filtrable, ni dialysable).

Pour isoler les cristaux, on filtre, lave au nitrobenzène froid, puis à l'alcool.

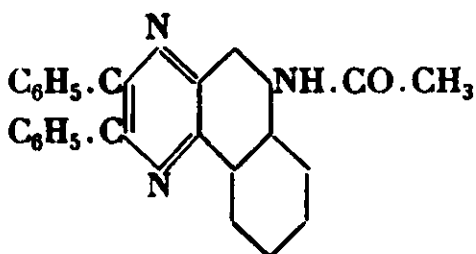
Ils sont insolubles dans l'eau, presque insolubles dans l'alcool, même bouillant, de même que dans l'acide acétique et dans le benzène. Assez solubles dans le nitrobenzène bouillant. La solution dans l'acide sulfurique concentré est *bleu violacé*. L'eau précipite des flocons *rouges brun* d'un sulfate, que l'ammoniaque transforme en base *jaune*.

La saponification de ce corps s'effectue en le chauffant au bain-marie avec un mélange d'acide sulfurique et de l'eau (2 + 1). La fin de la saponification est marquée par la stabilisation de la cou-

leur rouge da sulfate. L'addition, alors, d'une grande quantité d'eau donne un précipité du monosulfate *rouge fuchsine*. Un excès d'ammoniaque le convertit en base *orange jaunâtre*. Celle-ci filtrée, lavée à l'eau, séchée et recristallisée dans un mélange d'alcool et de benzène (2 + 1) donne des longues aiguilles *oranges*, insolubles dans l'eau; difficilement solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène et l'acide acétique. Ces solutions sont jaunes avec une forte *fluorescence vert bleudtre*. Le point de fusion oscille entre 309 et 313°.

La solution dans l'acide sulfurique concentré est *violet rougedtre* (trisel) et devient, par dilutions progressives, avec l'eau, d'abord *jaune verdâtre* (de second ordre) (disel) et ensuite *rouge fuchsine* (monosel).

Condensation avec le benzile.



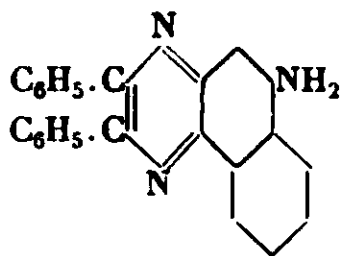
On dissout 2,10 de benzile dans l'acide acétique à 50 0/0 et additionné, petit à petit, de 2,15 de diamine, puis chauffé un instant à l'ébullition. On laisse refroidir, filtre les cristaux à la trompe, lave à l'alcool froid et recristallise dans le même solvant. On obtient ainsi de fines aiguilles enchevêtrées, *jaune très clair*. Insolubles dans l'eau, difficilement solubles dans le benzène et dans l'alcool froid. Assez bien soluble dans l'alcool bouillant. Ces solutions montrent une faible fluorescence *bleu violacé*. Le point de fusion se situe entre 244 à 245°.

L'analyse, après séchage à 110°, a donné :

$C_{24}H_{19}ON_3$ Calculé N 10,79 Trouvé N 11,13.

La solution dans l'acide sulfurique concentré est *rouge fuchsine*.

La saponification du produit précédent conduit à l'amino-azine de la formule



Le dérivé acétylé est chauffé au bain-marie avec de l'acide sulfurique à 60 0/0 jusqu'à dissolution complète. La solution prend, assez vite, une couleur *verte*. On ajoute de l'eau qui précipite un sulfate *rouge*. L'addition, ensuite, d'un léger excès d'ammoniaque

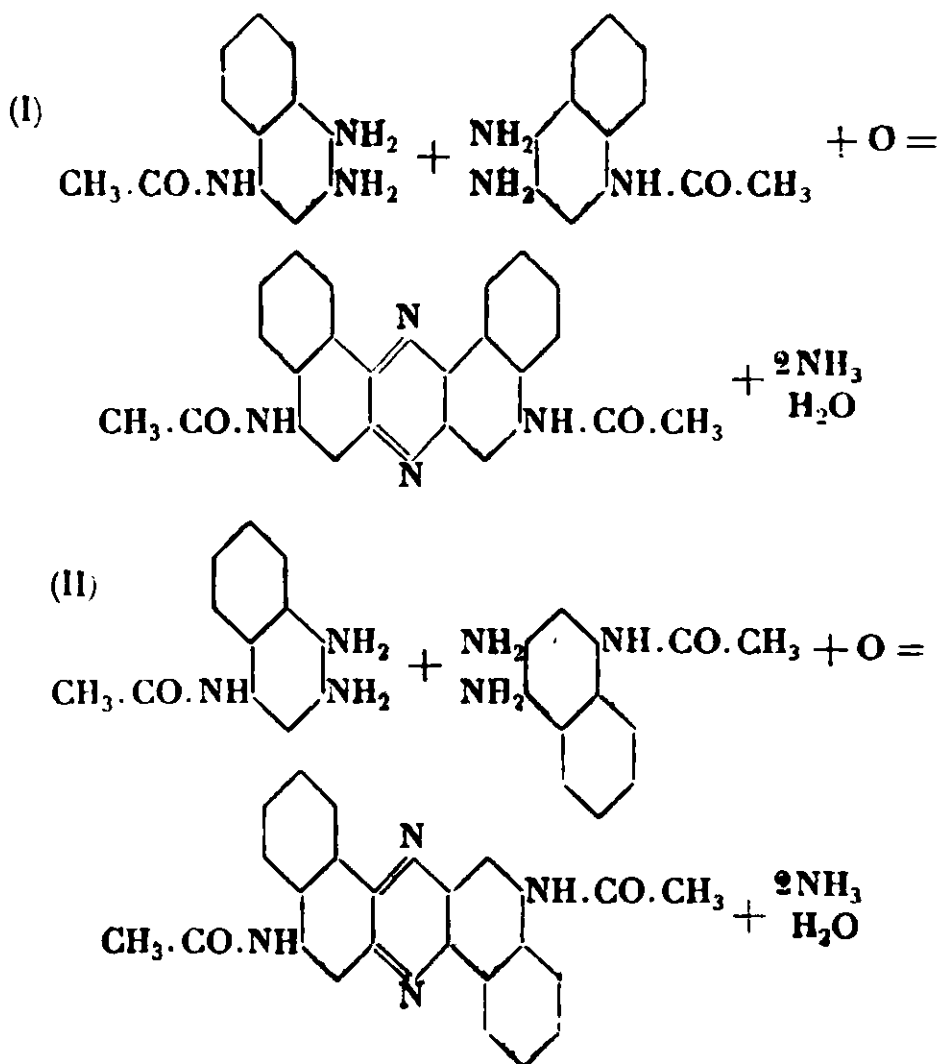
transforme ce sel en base *jaune*. Celle-ci, filtrée, lavée, séchée et recristallisée dans le benzène forme de longues aiguilles *jaune citron* fondant à 235°. Insolubles dans l'eau ; facilement solubles, surtout à chaud, dans l'alcool, l'éther et le benzène. La solution alcoolique possède une belle fluorescence *vert bleuâtre*. L'analyse de la base, après séchage à 110°, a donné :

$C_{24}H_{11}N_2$ Calculé N 12,10 Trouvé N 12,16.

Avec l'acide sulfurique elle forme trois séries de sels de couleurs différentes. La solution dans l'acide concentré est *rouge fuchsine* (trisel). L'addition d'une petite quantité d'eau fait virer au *vert olive* dichroïque (*olive* en couche mince ; *vert bleuâtre* en couche épaisse), du *disel*. Une plus grande quantité d'eau le transforme en *rouge éosine* du monosel. L'ammoniaque ou la soude, en excès, mettent la base en liberté sous forme de flocons *jaune citron*, solubles dans le benzène en *jaune* avec forte fluorescence *vert bleuâtre* dichroïque (*vert* en couche mince ; *bleuâtre* en couche épaisse).

Oxydation de la 4-acétamino-1.2-naphtylène-diamine par l'oxygène de l'air.

Cette réaction a lieu selon les deux schémas suivants :



et conduisent par conséquent aux deux azines prévues par la théorie. L'une qui se forme en grande quantité, moins soluble, doit correspondre à la formule symétrique (1^{re} équation), l'autre qui se forme en plus petite quantité, plus soluble, correspondant à la seconde formule asymétrique (2^e équation).

2,00 de diamine sont dissous dans 250 cm³ d'acide acétique à 50 0/0. A travers la solution filtrée et additionnée de quelques guttes d'une solution diluée de chlorure ferrique on fait passer un courant d'air pendant quelques jours. Quand la quantité des flocons *jaune terne*, qui commence à se précipiter dès les premières heures, n'augmente plus sensiblement, on filtre, lave à l'eau et sèche.

Dans l'impossibilité de purifier complètement la substance, à cause de son insolubilité dans les solvants organiques essayés, je l'ai analysé telle quelle, après séchage à 110°, et a donné :

$C_{21}H_{19}N_3O_2$	Calculé	C 79,00	H 4,57	N 14,21
	Trouvé	72,93	4,77	14,28

Le résultat correspond donc suffisamment bien à la formule d'une azine, formée selon l'une ou l'autre des deux équations ci-dessus. Précipité microcristallin *jaune un peu terne*. Insoluble dans l'eau et les solvants organiques. Soluble dans l'acide sulfurique concentré en *bleu foncé*. L'eau précipite un sulfate en flocons *rouge brun*.

Pensant qu'après élimination des groupes acétyle, il serait possible de purifier complètement et de mieux caractériser la substance je l'ai saponifié au bain-marie avec un mélange d'acide sulfurique et de l'eau (2 + 1). La solution, préalablement *rouge*, devient, peu à peu, *verte*. Quand cette dernière nuance ne se modifiait plus, j'ai ajouté une grande quantité d'eau ce qui a déterminé la formation d'un précipité floconneux *rouge violacé* d'un sulfate, qui sous l'influence d'un excès d'ammoniaque se transforma en base *rouge orange*. Celle-ci fut filtrée, lavée et séchée. *C'est en essayant de purifier cette base par cristallisation que j'ai constaté sa non-homogénéité.*

En l'épuisant par l'alcool et en concentrant l'extrait j'ai obtenu des petits cristaux *brun foncé*, tandis que la plus grande partie de la substance, insoluble, même dans l'alcool bouillant, restait sur le filtre, sous forme d'une poudre *brun rougeâtre*, assez clair. Le nitro-benzène bouillant la dissout assez bien et dépose, par refroidissement, des cristaux microscopiques *rouge brique*, insolubles dans le nitro-benzène froid.

Dans l'eau-mère nitrobenzénique se trouvait encore une petite quantité de l'autre isomère que je suis arrivé à séparer à l'état de chlorhydrate dont l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré l'a viré en *violet rouge*.

L'analyse de la fraction principale, cristallisée dans le nitrobenzène et séchée à 110° a donné :

$C_{20}H_{18}N_3$	Calculé	N 18,06	Trouvé	N 18,04.
-------------------	---------	---------	--------	----------

Cristaux microscopiques *rouge brique*, insolubles dans l'eau et

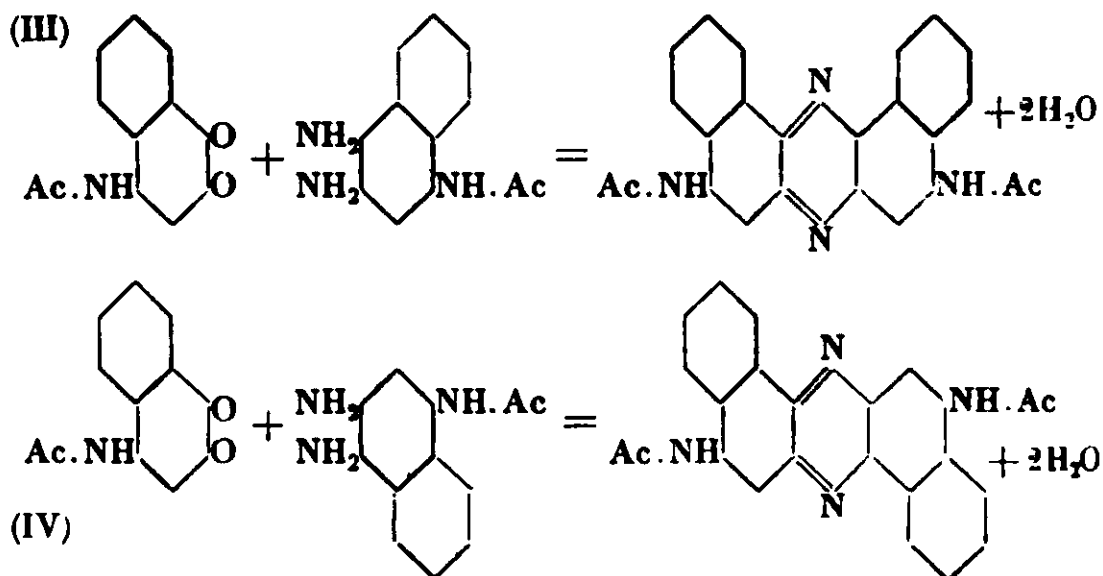
dans l'alcool, solubles dans le nitrobenzène bouillant avec une couleur *orange* et faible *fluorescence verte*.

L'acide sulfurique dissout en violet (tétrasel), qui avec un peu d'eau vire au *vert franc* (trisel); avec une plus grande quantité d'eau, il se forme un précipité (disel) floconneux *rouge fuchsine*. La *neutralisation*, avec l'ammoniaque, fournit une couleur *bleu terne* (monosel). L'*alcalinisation*, toujours avec l'ammoniaque, donne la base libre *rouge orange*, presque insoluble dans le benzène. Celui-ci se colore faiblement en *jaune* avec *fluorescence verte*.

La quantité de l'isomère obtenu, à l'état cristallisé et pur, était trop petite et il n'a pas été possible de l'analyser.

*Condensation de la 4-acétamino-1.2-naphtylène diamine
avec la 4-acétamino-1.2-naphtoquinone.*

J'ai étudié cette réaction pour prouver que le mécanisme de l'oxydation de la diamine se traduit bien par les équations données ci-dessus. Cette condensation pouvait évidemment s'effectuer selon les deux schémas suivants et donner ainsi les mêmes corps qui s'étaient formés à la suite de l'oxydation de la diamine.



2,15 de quinone et 2,15 de diamine ont été dissous, séparément, dans l'acide acétique (pour l'amine, l'acide acétique avait été dilué à 50 0/0), les solutions mélangées après filtration et chauffées quelques temps au bain-marie. Au bout de très peu de temps il s'est formé un dépôt microcristallin *jaune* très volumineux, qui a été filtré, lavé et séché.

A cause de son insolubilité dans les solvants organiques usuels, j'étais obligé, ici aussi, de me contenter à faire l'analyse du produit brut, après séchage à 110°, qui a donné :

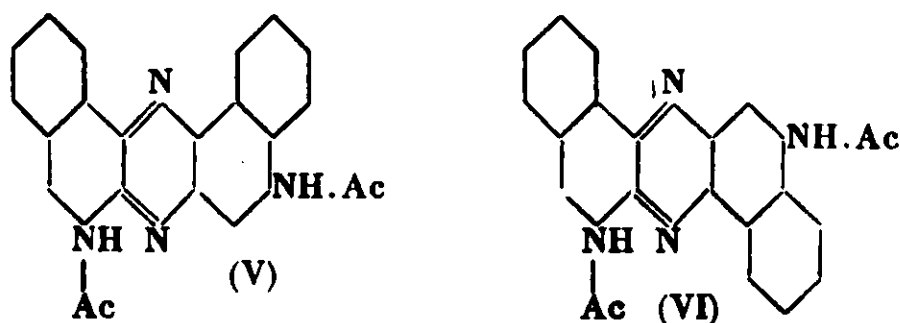
$C_{22}H_{18}O_2N_2$ Calculé N 14,21 Trouvé N 14,12

L'étude de ce corps a démontré son identité absolue avec le produit d'oxydation de la diamine. L'hypothèse du mécanisme de cette oxydation s'est ainsi trouvée confirmée.

Condensation de la diamine avec la 3-acétamino-1.2-naphtoquinone.

Ici aussi les deux isomères prévues par la théorie se forment simultanément dans des proportions différentes ; le dérivé le moins soluble en plus grande quantité.

Ils doivent correspondre aux deux formules suivantes :



dont il faut attribuer, la première au dérivé le moins soluble et la seconde au plus soluble. La condensation s'effectue absolument dans les mêmes conditions qu'auparavant, en prenant de chaque composant 2,15 dissous, séparément, dans de l'acide acétique. Le précipité *jaune* microcristallin formé filtré, lavé et séché à 110° a donné :

$C_{24}H_{16}O_2N_4$ Calculé N 14,21 Trouvé N 14,12

En extrayant le mélange des deux dérivés acétylés plusieurs fois à l'alcool bouillant, la séparation des deux isomères a été ici plus facile et plus complète que dans le cas précédent.

La solution *jaune*, ainsi obtenue, s'est déposée, après concentration, en petites aiguilles *jaune clair* en quantité relativement petite.

Le résidu, presque insoluble dans l'alcool, s'est dissout faiblement dans le nitrobenzène à chaud et s'est cristallisé presque entièrement par refroidissement en petits cristaux *jaunes* un peu plus foncés que l'autre. L'analyse a confirmé la composition théorique prévue :

$C_{24}H_{16}O_2N_4$ Calculé N 14,21 Trouvé N 14,11

L'acide sulfurique le dissout avec une teinte *violet rouge foncé*. L'eau précipite un sulfate floconneux *rouge brun*.

Les cristaux de l'isomère, obtenus par condensation de l'extrait alcoolique, sont des aiguilles *jaune citron* et donnent, avec l'acide sulfurique, une solution *bleu foncé un peu terne* ; l'eau précipite des flocons *rouges fuchsine* d'un sulfate.

La saponification des deux dérivés acétylés.

Elle se fait en chauffant avec l'acide sulfurique à 60 0/0 jusqu'à ce que la couleur de la solution se stabilise. On dilue, ensuite, avec beaucoup d'eau et alcalise *très légèrement* avec un excès d'ammo-

niaque. Les flocons oranges et jaunes des deux bases sent, après filtration et lavage à l'eau, recristallisés dans un mélange d'alcool et benzène (2 + 1).

L'isomère difficilement soluble séché, à 110°, a donné :

$$C_{20}H_{14}N_2 \quad \text{Calculé N 18,06} \quad \text{Trouvé N 18,61}$$

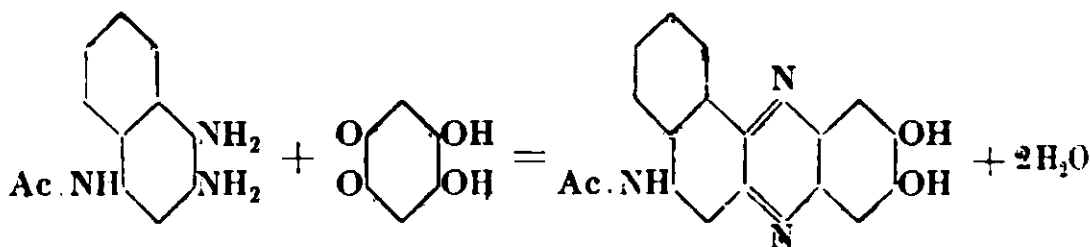
Cristaux microscopiques orange foncé, insolubles dans l'eau, difficilement solubles dans l'alcool et le benzène, plus facilement dans le mélange des deux (2 + 1), avec une couleur orange intense et forte fluorescence verte. L'acide sulfurique concentré dissout en violet terne ; l'addition d'une petite quantité d'eau le vire au vert olive, dichroïque ; une plus grande quantité d'eau au rouge violacé, non dichroïque.

En neutralisant à peu près avec l'ammoniaque apparaît le monosel sous forme d'un précipité presque noir, qui, avec un excès d'ammoniaque, devient orange (base libre).

L'isomère facilement soluble n'a pu être analysé par manque de substance. Il se différencie nettement du précédent par ses réactions. Les petites aiguilles oranges sont plus solubles en jaune citron dans l'alcool et le benzène. Ces solutions sont fortement fluorescentes en vert franc. La solution dans l'acide sulfurique est bleu foncé. Une petite quantité d'eau le fait virer à l'orange ; une plus grande quantité précipite le disel rouge cerise qui, après neutralisation, devient rouge violacé (monosel) et finalement jaune, avec un léger excès d'ammoniaque (base libre).

Condensation de la diamine avec la dioxyquinone symétrique.

La théorie ne prévoit qu'un seul dérivé. Je n'ai, en effet, constaté la présence d'un second isomère dans le produit de réaction, qui doit avoir lieu selon le schéma suivant :



1,40 de quinone et 2,15 de diamine ont été condensés en solution acétique de 50 0/0 dans les conditions déjà indiquées. Le produit de la réaction précipite sous forme d'une poudre microcristalline jaune paille avec un rendement à peu près théorique. Filtré, lavé et séché à 110°, analysé tel quel, a donné :

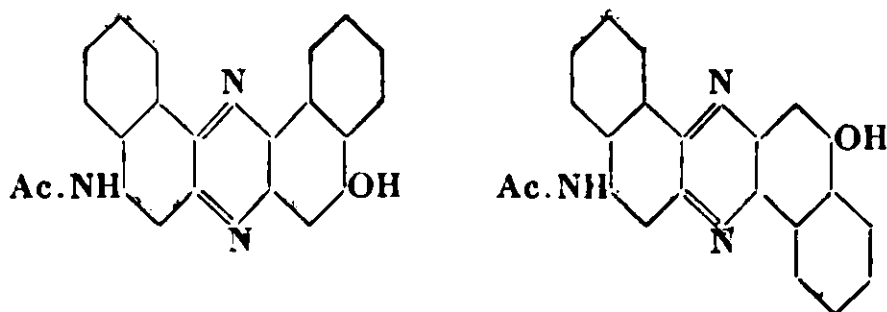
$$C_{12}H_{12}O_2N_2 \quad \text{Calculé N 13,16} \quad \text{Trouvé N 13,14}$$

Chauffé à 100° la substance prend une teinte rouge et redevient jaune après refroidissement. Très peu soluble dans l'alcool et le benzène, insoluble dans l'ammoniaque, soluble en jaune dans la

soude caustique diluée. L'acide sulfurique concentré le dissout en *rouge fuchsine*. L'addition d'une petite quantité d'eau le fait virer à l'*orange*. Neutralisé avec de l'ammoniaque, le corps précipite sous forme d'une poudre *rouge bordeaux*. Un excès d'ammoniaque le vire en *jaune orange*. Par saponification avec l'acide sulfurique à 600/0 on obtient une solution *verte*, dont on peut isoler le produit saponifié, sous forme d'un corps *rouge floconneux*, en surneutralisant avec de l'ammoniaque et en acidifiant, ensuite, par l'acide acétique.

Condensation de la diamine avec l'oxy- α -naphthoquinone.

La théorie prévoit ici la formation de deux isomères que j'ai effectivement obtenus.



Le mélange des deux isomères, obtenu avec 1,74 d'oxy-naphtoquinone et 2,15 de diamine en solution acétique de 50 0/0; apparaît sous forme de petits cristaux *orange foncé*. Insolubles dans l'eau et l'alcool. La solution dans le nitrobenzène bouillant se prend, après refroidissement en une masse gélatineuse (colloïdale) non filtrable ni dialysable. L'analyse du produit brut, séché à 110°, a donné :

$C_{22}H_{18}O_2N_2$ Calculé N 11,89 Trouvé N 11,93

La saponification s'opère ici en chauffant, au réfrigérant ascendant, le mélange avec de l'alcool contenant environ 10 0/0 d'acide chlorhydrique. On obtient bientôt une solution *violette* du dichlorhydrate de l'un des deux isomères, qui cristallise après filtration et concentration convenable, au bain-marie, tandis que l'autre isomère, également sous forme de dichlorhydrate, reste insoluble; il forme une poudre cristalline *orange foncé*, qui, séchée à 110°, a donné :

$C_{20}H_{16}ON_2 + 2HCl$ Calculé N 10,93 Trouvé N 10,86

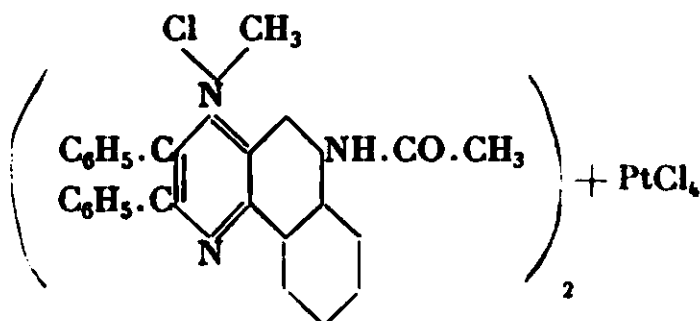
Les petits cristaux violets du dichlorhydrate isomère ont donné à l'analyse, après séchage à 110° :

$C_{20}H_{16}ON_2 + 2HCl$ Calculé N 10,93 Trouvé N 10,92

J'ai, en outre, constaté que quelques azines précédemment décrites se transforment, sous l'influence du sulfate de méthyle, en bases azoniums. Le dérivé du benzyle isolé sous forme de chloroplatinate *orange* et analysé, après séchage à 110°, a donné :



A ce sel on peut attribuer la formule de constitution suivante :



N° 191. — Condensation de l'aldéhyde formique avec l'éther α -méthyl-acétylacétique ; par J. BURKHARD.

(15.7.1938.)

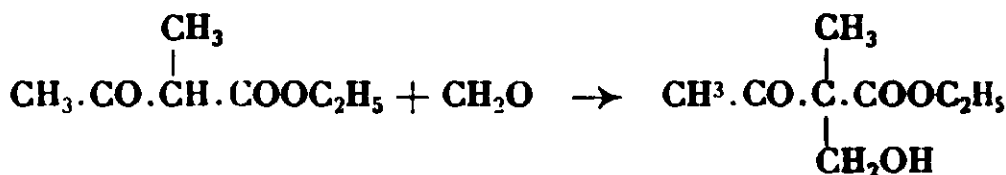
L'éther α -méthylacétylacétique, comme l'éther acétylacétique lui-même (1) se condense facilement avec l'aldéhyde formique en donnant un produit d'addition simple. Le cétoï obtenu résulte de la fixation d'une seule molécule de formaldéhyde sur le carbone médian de l'éther α -méthylacétylacétique qui ne possède plus, en effet, qu'un seul atome d'hydrogène substituable.

Alors que l'éther monométhylolacétylacétique, instable, ne peut être isolé, l'éther diméthylol-méthylacétylacétique, au contraire, est stable et peut être distillé sous faible pression.

Nous décrivons dans le présent mémoire en même temps que son mode de préparation, ses principales caractéristiques physiques et quelques-unes de ses propriétés chimiques.

ETHER α -MÉTHYLOL- α -MÉTHYLACÉTYLACÉTIQUE $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$

Cet éther résulte de la condensation, sans élimination d'eau, d'une molécule d'éther α -méthylacétylacétique avec une molécule de formaldéhyde en présence de carbonate de potassium comme agent de condensation, suivant la réaction :



En nous basant sur un certain nombre d'essais préliminaires et que nous jugeons inutile de relater et sur le mode de préparation de l'éther diméthylol-acétylacétique, nous avons pu établir le mode de préparation suivant :

(1) H. GAULT et J. BURKHARD, *Bull.* [5], 1938, 5, 385.

1° Mode de préparation :

On condense le formaldéhyde, à basse température, en présence de carbonate de potassium, avec l'éther α -méthylacétylacétique (Eb_{14} : $80^{\circ},5$) préparé suivant la méthode classique.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether méthylacétylacétique (1 mol.)	05 g.
Formaldéhyde 30 0/0 (1 mol. + 50 0/0)	100 g.
Carbonate de potassium.....	2 g.
Eau.....	5 cm ³

On verse la solution aqueuse de carbonate de potassium dans la solution aqueuse de formaldéhyde et refroidit à -10° dans un mélange réfrigérant glace et sel. On ajoute ensuite l'éther α -méthylacétylacétique par fraction de 5 cm³ environ. L'addition terminée, on laisse revenir le mélange à la température ordinaire et on agite à la machine pendant 3 heures. A ce moment, une solution alcoolique du mélange n'est plus colorée par le perchlorure de fer. On extrait à l'éther, sèche sur sulfate de magnésium anhydre et évapore l'éther. On obtient ainsi 96 g. d'éther méthylol-méthylacétylacétique.

Déterminations analytiques.

a) Dosage de C et H :

Calculé pour $C_5H_{10}O_2$: C 0/0, 55,17 ; H 0/0, 8,04. — Trouvé : C 0/0, 55,2 et 55,23 ; H 0/0, 8,2 et 8,22.

b) Poids moléculaire :

Cryoscopie dans l'acide acétique glacial. — S : 0,5176 ; Acide acétique : 24,907 ; Δ : 0,45. — Calculé : $M = 174$. — Trouvé : $M = 179$.

2° Propriétés physiques de l'éther α -méthylol- α -méthylacétylacétique :

L'éther méthylol-méthylacétylacétique est un liquide incolore à odeur légèrement menthée, soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, l'acide acétique et insoluble dans l'eau. La solution alcoolique n'est pas colorée par le perchlorure de fer. L'indice de réfraction est $n_D^{20} = 1,4465$.

Essais de distillation sous pression réduite.

a) Sous 14 mm. :

Chargé.....	20 g.
Première goutte.....	32°

On observe pendant tout le cours de la distillation une décomposition notable, la pression augmente régulièrement pour monter jusqu'à 22 mm. et on ne peut noter aucun palier de distillation. On recueille une seule fraction :

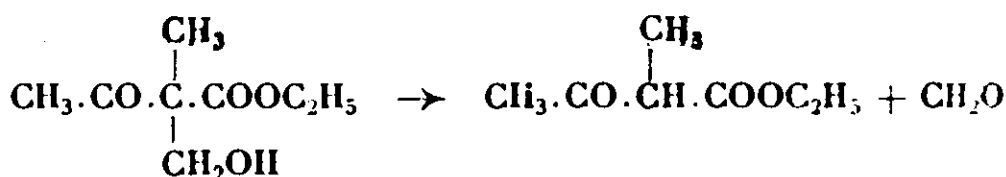
92° → 102°.....	16 g.
Résidu.....	2 g.
Perte.....	2 g.
Total.....	20 g.

On redistille ce distillat, (16 g.) sous 14 mm. :

Première goutte.....	78°
78 à 82°.....	14 g. (palier à 80°)
Résidu.....	1 g.
Pertes.....	1 g.
Total.....	16 g.

Ce produit n'est autre que l'éther méthylacétylacétique qui distille, en effet, à 80°,5 sous 14 mm.

Sous 14 mm. de pression, l'éther méthylol-méthylacétylacétique est donc indistillable sans décomposition et se dédouble en éther méthylacétylacétique et en formaldéhyde suivant la réaction :



b) Sous 1,5 mm. :

En effectuant une distillation de l'éther méthylol-méthylacétylacétique (40 g.) sous 1,5 mm. de pression (trompe à mercure), on sépare les fractions suivantes :

Première goutte.....	60°
Fraction I, 60° à 94°.....	5 g.
Fraction II, 94° à 98°.....	19 g.
Fraction III, 98° à 100°.....	10 g.
Fraction IV, 100° à 180°.....	3 g.
Résidu.....	2 g.
Pertes.....	1 g.
Total.....	40 g.

On note un palier net de distillation à 96°, et la solution alcoolique du produit passant à cette température n'est pas colorée par le perchlorure de fer. L'éther méthylol-méthylacétylacétique n'est donc pas sensiblement décomposé par distillation sous un vide de 1,5 mm.

Poids moléculaire de la fraction II.

Cryoscopie dans l'acide acétique glacial. — Calculé : $M = 174$. — Trouvé : $M = 167,2$.

Ces résultats analytiques, moins exacts que ceux relatifs à l'éther méthylol-méthylacétylacétique brut montrent qu'au cours de cette

distillation sous 1,5 mm., il se produit, peut être, une très légère transformation chimique.

3. Etude chimique.

a) Stabilité.

A température et pression ordinaire :

L'éther méthylol-méthylacétylacétique est stable.

A température croissante :

En chauffant l'éther méthylol-méthylacétylacétique au bain d'huile et en élevant lentement la température, on constate une légère décomposition à partir de 80°, accompagnée d'un dégagement de formaldéhyde décelable par son odeur et son action sur l'acétate d'aniline. Le produit résiduaire donne avec le persblore de fer une coloration rouge violet. La décomposition devient intense à 140°. L'éther méthylol-méthylacétylacétique se dédouble en éther méthylacétylacétique et formaldéhyde.

b) Caractérisation des différentes fonctions.

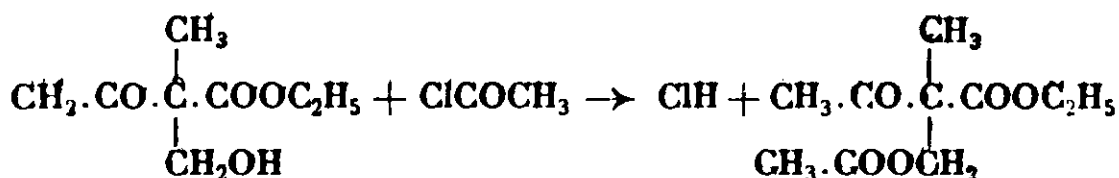
a. — Fonction alcool :

Action du chlorure d'acétyl :

Acétate de l'éther α -méthylol- α -méthylacétylacétique :



Ce dérivé résulte de l'action du chlorure d'acétyl sur l'éther méthylol-méthylacétylacétique suivant la réaction :



On opère sur les quantités suivantes :

Ether méthylol-méthylacétylacétique.....	50 g.
Chlorure d'acétyl.....	30 g.

On mélange, par petites portions, ces deux produits en refroidissant dans de l'eau glacée afin d'éviter une trop grande élévation de température, en versant l'éther méthylol-méthylacétylacétique dans le chlorure d'acétyl. On laisse séjourner ensuite pendant 2 jours à la température du laboratoire et, à ce moment, on verse le liquide homogène sur un mélange de glace pilée et de bicarbonate de sodium. On extrait ensuite à l'éther, lave la solution étherée avec une solution de bicarbonate de potassium saturée, puis à l'eau. La solution étherée est séchée sur sulfate de magnésium anhydre et l'éther est évaporé au bain-marie.

Le résidu (45 g.) est distillé, sous 0,2 mm. de pression, dans un ballon à colonne Vigreux à deux étages :

Première goutte.....	60°
Fraction I : 60° à 77°.....	traces
Fraction II : 77° à 94°.....	2 g.
Fraction III : 94 à 96°.....	28 g.
Fraction IV : 96° à 120°.....	5 g.
Résidu.....	5 g.
Perte.....	5 g.
Total.....	45 g.

A partir de 50 g. d'éther méthylol-méthylacétylacétique, on obtient 28 g. d'acétate ce qui correspond à un rendement de 45 0/0 par rapport à la théorie.

Déterminations analytiques sur la fraction III :

Dosage de C et de H. — Trouvé ; C 0/0, 55,3 ; H 0/0, 7,5. — Calculé pour $C_{10}H_{10}O_2$: C 0/0, 55,55 ; H 0/0, 7,4.

Poids moléculaire :

Cryoscopie dans l'acide acétique glacial. — S : 0,5820 ; acide acétique : 24,9545 ; Δ : 0,43. — Trouvé : $M = 211.5$. — Calculé : $M = 216$.

Action de l'isocyanate de phényle.

On opère sur les quantités suivantes :

Ether méthylol-méthylacétylacétique.....	2 g.
Isocyanate de phényle.....	2 g.

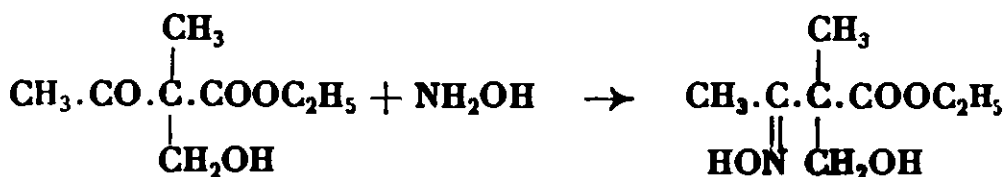
On effectue le mélange à température ordinaire et laisse séjourner quelque temps. Nous n'avons pu isoler aucun produit de réaction de l'éther méthylol-méthylacétylacétique avec l'isocyanate de phényle et, contrairement à la réaction identique effectuée sur l'éther diméthylolacétylacétique, on ne constate pas la formation de diphenylurée, ce qui montre qu'aucune déshydratation ne se produit au cours de cette opération.

β. — *Fonction cétone.*

Oxime de l'éther méthylol-méthylacétylacétique :



Cette oxime résulte de l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur l'éther méthylol-méthylacétylacétique en solution alcoolique suivant la réaction :



On opère sur les quantités suivantes :

Ether méthylol-méthylacétylacétique.....	5 g.	}	I
Alcool.....	5 cm ³		
Chlorhydrate d'hydroxylamine.....	5 g.	}	II
Eau.....	5 cm ³		
Alcool.....	2 cm ³		

On verse la solution II dans la solution I et au bout de 2 jours de séjour à température ordinaire, on ajoute goutte à goutte de l'eau jusqu'à formation d'un léger trouble. On observe presque immédiatement la précipitation d'un produit cristallin que l'on essore et recristallise dans l'alcool aqueux à 60 C/0 environ. On obtient ainsi de beaux cristaux blancs (1 g.) de l'oxime de l'éther méthylol-méthylacétylacétique avec un rendement à la vérité très faible : 20 0/0.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 55,0; H 0/0, 8,2. — Calculé pour $C_8H_{12}O_3N$: C 0/0, 55,4; H 0/0 8,66.

b) *Dosage de N* :

T. : 16° : Trouvé : N 0/0, 8,2. — Calculé pour $C_8H_{12}O_3N$: N 0/0, 8,2.

Propriétés physiques.

L'oxime de l'éther méthylol-méthylacétylacétique est un solide blanc cristallisé fondant à 165°. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, insoluble dans l'eau. Sa solution alcoolique n'est pas colorée par le perchlorure de fer.

(Institut de Chimie de Strasbourg,
Laboratoire de Chimie organique.)

N° 192. — Le phosphate neutre et l'hydroxyapatite de lithium; par A. A. SANFOURCHE.

(23.7.1938.)

La précipitation d'un sel de lithium par un phosphate soluble plus basique que le phosphate neutre conduit à des composés plus basiques que PO_4Li_3 . Celui-ci ne peut s'obtenir à l'état pur que par neutralisation exacte des 3 acidités de PO_4H_3 , ou par double décomposition entre un phosphate alcalin et un sel de lithium neutres l'un et l'autre. Il a alors pour composition $PO_4Li_3, 0,5 H_2O$ et ne perd la totalité de son eau qu'à température élevée, ce qui conduit à penser qu'il s'agit d'eau de constitution et que ce composé se comporte comme un sel acide $P_2O_5H_2Li_2$ de l'acide hydroxyphosphorique $P_2O_5H_2$.

Quand on pousse la neutralisation de PO_4H_3 au delà des 3 acidités, on obtient à 100° après un temps suffisant l'hydroxyapatite de lithium $3 PO_4Li_3, HO Li$, corps bien défini venant se placer auprès des composés analogues du calcium, du strontium et du plomb.

Il semble que le phosphate neutre de lithium n'ait pas encore été obtenu à l'état pur, à en juger par les incertitudes des données qui sont fournies à son sujet. C'est ainsi qu'on lui attribue soit $1/2$, soit 2 molécules d'eau de cristallisation; d'après Rosenheim et Reglin (1), il cristalliserait avec $2\text{H}_2\text{O}$, mais une partie de cette eau n'est que faiblement fixée, et après l'avoir maintenu plusieurs jours à 60° , il reste seulement $1/2\text{H}_2\text{O}$. D'après Travers et Perron (2), il cristallise avec $1\text{H}_2\text{O}$, tandis que d'après Lanffenburger (3), il serait anhydre, retenant un peu d'eau par adsorption. Quant à la solubilité, il se dissoudrait à raison de 0,394 g., par litre (Mayer) (4), 0,297 g. à 25° (Rosenheim et Reglin) (1), 0,220 g., à 0° et 0,300 g., à 20° (Rollet et Lauffenburger) (5),

Nous croyons pouvoir attribuer ces divergences dans les propriétés du phosphate trilitique au fait qu'elles ne se rapportent pas à un composé défini, mais fréquemment à un mélange; en effet, si l'on se reporte à la méthode de préparation par double décomposition préconisée par les anciens auteurs (6), et reproduite jusque dans les Traités les plus récents, on constate qu'il est prescrit de traiter une solution de sel de lithium par un phosphate alcalin additionné d'un excès d'alcali, afin d'avoir une précipitation plus complète. Un tel mode opératoire aboutit à la formation d'un phosphate plus basique que PO_4Li_3 : si l'on mélange une solution de nitrate de lithium avec du phosphate trisodique additionné d'une molécule de soude, le précipité obtenu a pour composition $\text{PO}_4\text{Li}_3, 0,08\text{HOLi}$. Pour déceler l'influence d'une alcalinité croissante, nous avons ajouté à 10 cm^3 d'acide phosphorique normal des volumes de solution normale d'hydroxyde de lithium variant entre 30 et 60 cm^3 ; on obtient ainsi des précipités qui, après lavage jusqu'à élimination de l'excès d'alcali ont la composition suivante:

Volume HOLi.....	30 et 31 cm^3	32	32,5
Composition.....	PO_4Li_3	+ 0,033 LiOH	+ 0,063 LiOH
Volume HOLi.....	33	40	60
Composition.....	+ 0,095 LiOH	+ 0,115 LiOH	+ 0,133 LiOH

Ces compositions demeurent invariables après une certaine durée de contact entre le précipité et l'eau-mère, et paraissent correspondre à un état d'équilibre. Par exemple, avec les proportions $10\text{PO}_4\text{H}_3 + 40\text{LiOH}$, la variation de composition en fonction du temps est la suivante:

Après.....	70 heures	4 jours	10 jours	14 jours	28 jours
Composition..	$\text{PO}_4\text{Li}_3 + 0,075\text{HOLi}$	+ 0,09 HOLi	+ 0,11 HOLi	+ 0,116 HOLi	+ 0,115 HOLi

Préparation. — Par suite, si l'on veut obtenir le phosphate neutre parfaitement défini, il faudra éviter tout excès d'alcali; on mélangera soit des solutions de phosphate trisodique pur et d'un sel de lithium neutre, soit des solutions d'acide phosphorique et d'hydroxyde de lithium dans le rapport exact $\text{PO}_4\text{H}_3 + 3\text{HOLi}$, cette dernière méthode étant préférable en ce qu'elle évite les lavages, qui peuvent altérer légèrement le produit de la réaction, comme

nous le verrons plus loin. Au cours de la neutralisation de l'acide phosphorique normal par l'hydroxyde de lithium également normal, nous avons fait les observations suivantes : ai à 10 cm^3 d'acide phosphorique, on ajoute progressivement la lithine, la précipitation commence avant la neutralisation de la 2^e acidité, et d'autant plus près de celle-ci que le mélange est mieux agité. Nous avons pu arriver dans ces conditions jusqu'à $19,9 \text{ cm}^3$. On sait que cette formation de phosphate trilithique est due à la décomposition du phosphate monoacide, qui n'a aucune stabilité, et elle est déclenchée par un excès local d'hydroxyde. La phénolphthaléine commence à virer au rose un peu avant la précipitation, mais redevient incolore aussitôt celle-ci commencée, par suite de la mise en liberté de phosphate diacide ; la coloration reparait à chaque addition d'hydroxyde pour disparaître immédiatement, et ne demeure stable que vers 29 cm^3 , c'est-à-dire quand la neutralisation de la 3^e acidité est presque complète.

Propriétés. — Le phosphate neutre ayant été séché soit sur l'acide sulfurique, soit dans un courant d'air sec et décarbonaté, a pour composition $\text{PO}_4\text{Li}_3, 0.5\text{H}_2\text{O}$. Sa densité à 20° est 2,358. Pour déterminer sa solubilité, on ne peut songer à analyser l'eau-mère de la précipitation, à cause de sa tendance à demeurer en sursaturation ; on a maintenu en suspension un excès de phosphate dans l'eau à 30° , avec agitation intermittente, et analysé la solution jusqu'à constance de composition, qui n'est atteinte qu'au bout de 6 jours. On trouve ainsi 0,375 g. PO_4Li_3 par litre. Cette solubilité diminue quand l'alcalinité de la solution aqueuse augmente : dans l'eau-mère d'une précipitation de $10 \text{ cm}^3 \text{ PO}_4\text{H}_3n$ par $32 \text{ cm}^3 \text{ HOLi } n$, elle n'est plus que 0,170 g. ; par 33 cm^3 , 0,054 g. ; par 40 cm^3 , 0,012 g.

Nous avons fait allusion à la tendance du phosphate trilithique à demeurer en sursaturation ; cette tendance est poussée très loin, comme on peut le constater par mélange de solutions d'acide phosphorique et de lithine dans la proportion $\text{PO}_4\text{H}_3 + 3\text{HOLi}$. Avec les solutions normales, la précipitation est instantanée, mais il reste encore en solution après 15 heures 0,677 g. PO_4Li_3 par litre ; avec les solutions 0,5 *n*, elle est presque immédiate ; avec les solutions 0,2 *n*, elle demande une heure, et encore à condition d'être facilitée par l'agitation ; avec les solutions 0,1 *n*, la sursaturation peut persister plusieurs jours, bien que la quantité de phosphate de lithium dissous soit 30 fois plus grande que celle représentant la solubilité à l'équilibre. La sursaturation cesse par amorçage avec une trace de phosphate, immédiatement si celui-ci est fraîchement précipité, mais seulement après plusieurs heures s'il a été séché. Lorsque le précipité a mis plus ou moins longtemps à se former, il adhère aux parois avec une ténacité extraordinaire.

Si l'on rapproche cette tendance à la sursaturation de la diminution de solubilité provoquée par un excès d'alcali, on comprend pourquoi les anciens chimistes utilisaient cet artifice pour augmenter le rendement de la préparation. Mais ce n'est plus le phosphate pur qui se forme, comme nous l'avons montré.

Le contact prolongé de l'eau semble exercer une légère action sur

PO_4Li_3 ; si le changement de composition qui en résulte est à peine sensible, la modification d'aspect physique est assez frappante. 0,5 g. de précipité fraîchement formé étant mis en suspension dans 1 litre d'eau, celle-ci est abandonnée au repos; quand la sédimentation est achevée, la majeure partie de l'eau est décantée et remplacée par de l'eau pure, et ainsi de suite 3 fois. Le précipité, de grenu et cristallin au début, est alors devenu très léger, formant une suspension laiteuse; il a pour composition $\text{PO}_4\text{Li}_3, 0,03\text{HOLi}$, mais la différence de cette composition avec PO_4Li_3 est à la limite de la précision de l'analyse. La dernière eau en contact avec lui a un p_{H} égal à 10,2. Si on opère sans changer l'eau, mais en prolongeant longtemps le contact (18 jours avec 10 heures d'agitation par jour), le même changement de structure se manifeste, sans que l'analyse décèle une modification appréciable de composition. Ces transformations de texture physique peuvent n'être pas sans rapport avec les discordances qu'accusent les données sur la solubilité.

Déshydratation. — La composition $\text{PO}_4\text{Li}_3, 0,5\text{H}_2\text{O}$ est celle du produit séché à froid, dans un courant d'air sec décarbonaté; maintenu à 100° , il perd le tiers de son eau et se stabilise à une composition correspondant sensiblement à la formule $\text{PO}_4\text{Li}_3, 1/3\text{H}_2\text{O}$, qu'un chauffage prolongé à cette température ne modifie pas. Le dégagement d'eau ne reprend qu'au-dessus de 150° , et le chauffage à des températures graduellement croissantes élimine l'eau dans les proportions suivantes :

200°	250°	350°	525°	750°
36,8 0/0	48,7 0/0	78,8 0/0	84,6 0/0	93,1 0/0

L'élimination de l'eau n'est complète qu'au-dessus de 800° : il reste le sel anhydre fortement fritté, mais non fondu.

La déshydratation par chauffage à température régulièrement croissante, suivant la technique de Guichard et au moyen du dispositif décrit par Blanchard (7), montre une perte de poids régulière sans discontinuité, même aux environs de 100° , où cependant, d'après l'observation ci-dessus, on devrait constater un arrêt dans la perte d'eau. Au contraire, le dispositif plus sensible de Lauffenburger, consistant à enregistrer la pression de vapeur d'eau en fonction de la température de la substance, lui avait permis de noter des changements d'allure dans l'élimination de l'eau à des températures plus ou moins voisines de 100° , dans un intervalle compris entre 80° et 150° suivant les expériences (3). Bien que cet auteur n'admette pas que l'eau du phosphate trilitique fasse partie de la molécule, il signale à plusieurs reprises des compositions voisines de $\text{PO}_4\text{Li}_3, 1/3\text{H}_2\text{O}$. Nous pensons revenir plus tard sur ce point, qui paraît mériter de nouvelles investigations. Quoi qu'il en soit, la constance de composition du sel hydraté écarte l'hypothèse que la $1/2$ molécule d'eau soit de l'eau simplement adsorbée; l'énergie avec laquelle elle est retenue ne permet pas non plus de la considérer comme de l'eau de cristallisation. Il faut donc admettre qu'il s'agit d'eau de constitution, faisant partie intégrante de la molécule

du phosphate, qui devrait par conséquent s'écrire $P_2O_5H_2Li_6$, et serait le sel acide de l'acide $P_2O_5H_8$, pour lequel nous avons déjà proposé le nom d'acide hydroxyphosphorique à la suite de constatations analogues sur le phosphate tricalcique (8).

Hydroxyapatite de lithium. — Nous avons vu qu'à la température ordinaire la précipitation du phosphate de lithium en milieu suralcalinisé conduit à des corps plus basiques que PO_4Li_3 , sans aller jusqu'à l'obtention d'un composé défini. Mais si, après avoir mélangé des solutions normales dans la proportion $PO_4H_3 + 4HOLi$, on maintient le précipité au sein de son eau-mère, en portant à l'ébullition 10 heures par jour dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et protégé contre le CO_2 de l'air, et que l'on effectue de temps à autre des prélèvements, on trouve pour composition du phosphate :

Après.....	4	6 jours
$PO_4Li_3 + ,20 HOLi$	$+ 0,215 HOLi$	$+ 0,26 HOLi$
Après.....	8	10 jours
$+ 0,27 HOLi$	$+ 0,32 HOLi$	$+ 0,32 HOLi$

Au 8^e jour, on atteint sensiblement la composition correspondant à l'hydroxyapatite $3PO_4Li_3, LiOH$, qui ne subit plus de variations ultérieures ; c'est donc bien ce composé, inconnu jusqu'ici, qui prend naissance dans ces conditions. Les phosphates de basicité supérieure à 3 qui se forment par précipitation à froid peuvent être considérés comme des mélanges de phosphate neutre et d'hydroxyapatite, si bien que la plupart des savants ayant cru obtenir un composé défini ont en réalité travaillé sur ces mélanges.

A l'individualité de ce nouveau corps, on pourrait opposer l'hypothèse qu'il est formé de phosphate neutre retenant par adsorption de l'hydroxyde que les lavages sont impuissants à éliminer ; contre cette interprétation s'élève d'abord le fait qu'il serait singulier que cette adsorption s'arrêtât à la composition exacte de l'hydroxyapatite ; ensuite, l'analogie avec les hydroxyapatites de calcium, de strontium et de plomb, dont l'existence est dûment établie par diverses méthodes ; enfin la spectrographie de rayons X manifeste pour l'hydroxyapatite le même spectre que pour le phosphate neutre, sans apparence du spectre de l'hydroxyde de lithium (*). D'où l'on peut conclure que l'hydroxyapatite ne renferme pas d'hydroxyde libre, qu'elle est isomorphe avec le phosphate neutre, et la possibilité d'une constitution analogue de ces deux composés.

L'hydroxyapatite de lithium possède dans sa molécule l'eau de constitution du phosphate neutre dont elle dérive ; elle a pour formule $3 (PO_4Li_3, 0,5 H_2O), HOLi$, et cette eau est aussi difficile à chasser que celle du phosphate lui-même. La calcination élimine à la fois l'eau de constitution du phosphate et celle de l'hydroxyde, aboutissant à l'oxyapatite $3PO_4Li_3, 0,5 Li_2O$.

(*) Les déterminations de spectres de rayons X ont été effectuées par M. REIS, à qui nous sommes heureux de présenter ici nos remerciements.

Méthodes d'analyse. — Il serait très incertain d'établir une distinction entre le phosphate neutre et les sels plus basiques si l'on procédait, suivant la méthode générale, aux dosages des ions phosphorique et lithium, car la teneur en cet élément étant de 16,67 0/0 dans $\text{PO}_4\text{Li}_3, 0,5\text{H}_2\text{O}$, est seulement de 17,41 0/0 dans l'hydroxyapatite; la différence 0,74 n'est pas assez accentuée, étant donné surtout le manque de précision du dosage du lithium, pour permettre une distinction nette entre ces deux composés. Il en est de même a fortiori pour ceux de basicité intermédiaire, où la différence est encore moindre. Au contraire, la mesure directe de la basicité par la méthode argentimétrique donne d'une façon rapide et exacte la composition des produits analysés; bien plus, elle permet de suivre les variations de cette basicité au cours des opérations comme celles décrites ci-dessus, au moyen d'un titrage ne durant pas plus de quelques minutes et portant sur une quantité non pesée, ce qui évite un séchage préalable. Considérons par exemple un précipité de phosphate en cours de transformation; une prise de 0,2 g. à 0,4 g. est lavée jusqu'à élimination de l'eau-mère, ce qu'on reconnaît de la façon suivante: un volume quelconque d'eau de lavage est additionné d'une goutte de phénolphthaléine qui se colore en rose; on verse $\text{ClH } 0,1n$ jusqu'à décoloration, puis une goutte de méthylorange et encore $\text{ClH } 0,1n$ jusqu'à virage au rouge. Tant que le premier volume de liqueur acide est supérieur au second, l'eau de lavage contient de l'alcali libre, et ces deux volumes deviennent égaux quand il est éliminé; l'alcalinité de l'eau de lavage ne provient plus que de la faible solubilité du phosphate. Le précipité est alors entraîné par un jet de pissette dans un bécber, on ajoute environ 50 cm³ d'eau distillée exempte de CO_2 , 3 gouttes de méthylorange, et on titre par $\text{ClH } n$ jusqu'à disparition du précipité et virage au rouge: soit a cm³. On ajoute une solution de nitrate d'argent à 5 0/0, 1 goutte de rouge de méthyle et on verse de la soude normale jusqu'à coloration jaune de la solution surmontant le précipité de sels d'argent, en observant les précautions indiquées par ailleurs (9): soit b cm³. Si $a = b$, on a affaire à PO_4Li_3 ; si $a > b$, c'est un phosphate plus basique, et la basicité moléculaire se calcule ainsi: une acidité phosphorique est représentée par $\frac{b}{2}$, puisque b est le volume nécessaire pour passer de PO_4Li_3 à $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Li}$; la différence $a - b$ est l'excès de basicité sur PO_4Li_3 , et en divisant $a - b$ par $\frac{b}{2}$, on exprime moléculairement cet excès. Par exemple, si $a = 8,75$ cm³, $b = 7,55$, l'expression $\frac{a-b}{0,5b} = 0,32$, et la composition du précipité est $\text{PO}_4\text{Li}_3, 0,32\text{HOLi}$.

L'ion PO_4 peut se doser de la même façon sur une portion pesée du sel, mais il est plus exact de recourir à une des méthodes classiques; la méthode molybdique de l'erlèt et Briaux, avec sa variante volumétrique (10), est particulièrement commode, surtout pour les déterminations des minimales solubilités des corps étudiés. Dans ces titrages finaux se font au moyen de liqueurs 0,1 n au lieu

de 0,5n, et on peut ainsi doser avec précision jusqu'à des fractions de mg. d'ion phosphorique.

Connaissant la teneur en cet ion et la basicité, on calcule la teneur en phosphate; la perte au feu, déterminée à l'abri de CO_2 , donne la teneur en eau, et le total des deux, devant être égal à 100, sert de contrôle. La concordance a toujours été très bonne; voici deux analyses faites sur des substances séchées jusqu'à poids constant dans un courant d'air sec décarbonaté :

I	II
$\text{PO}_4 = 76,64 \text{ 0/0}$, d'où $\text{PO}_4\text{Li}_3 = 93,43 \text{ 0/0}$	$76,28 \text{ 0/0}$, d'où $\text{PO}_4\text{Li}_3 = 92,90 \text{ 0/0}$
$\text{H}_2\text{O} =$ 6,63	7,15
100,06	100,14

On peut tirer une conséquence d'ordre analytique des observations faites sur les phosphates basiques : la méthode de Mayer pour le dosage du lithium, qui a été suspectée depuis longtemps (elle est condamnée par le Traité de Treadwell, mais admise par celui de Fresenius) consiste à précipiter le lithium à l'état de phosphate par le phosphate de sodium *rendu légèrement alcalin*, puis à faire macérer le précipité à chaud dans son eau-mère additionnée d'un égal volume d'ammoniaque. D'après l'exposé que nous venons de faire, on peut supposer qu'un tel mode opératoire donne naissance non à PO_4Li_3 , mais à un sel plus basique. C'est ce que nous avons vérifié, car nous avons obtenu la composition $\text{PO}_4\text{Li}_3, 0,117 \text{ HO Li}$; la teneur du précipité en lithium est assurément peu différente de ce qu'elle serait dans le phosphate neutre, mais l'erreur est aggravée par la légère solubilité du précipité, dont on ne peut éviter l'influence malgré le traitement des filtrats que prescrit la méthode de Mayer. C'est donc à bon droit qu'elle est tenue pour suspecte.

Phosphates de lithium et phosphates alcalino-terreux. — La présence d'eau de constitution dans le phosphate neutre de lithium le rapproche des phosphates alcalino-terreux, qui offrent la même particularité ainsi que nous l'avons établi (7), tandis que rien de tel n'a été signalé pour les phosphates alcalins. Une autre analogie est constituée par l'existence de l'hydroxyapatite de lithium, car un tel composé existe aussi pour deux des alcalino-terreux, le calcium et le strontium; si l'on considère la tendance à la formation des phosphates basiques, le lithium prend place entre le strontium et le baryum :

Ca : hydroxyapatite se formant à froid, et tendant à 100° vers un phosphate plus basique.

Sr : hydroxyapatite ne se formant pas à froid, mais à 100° en quelques heures et constituant la limite de basicité.

Li : hydroxyapatite ne se formant pas à froid, mais à 100° en 80 heures et constituant la limite de basicité.

Ba : pas de formation d'hydroxyapatite, le phosphate neutre constitue la limite de basicité.

Ces rapprochements confirment la position spéciale du lithium dans le groupe des métaux alcalins, où il se place à part de ses congénères, position qui en fait une sorte d'élément de transition entre ceux-ci et les métaux alcalino-terreux.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) ROSENHEIM et REGLIN, *Z. anorg. Chem.*, 1922, 120, 104.
- (2) TRAVEBS et PSDAON, *Ann. Chim.*, 1924, 1, 141.
- (3) LAUFFENBURGER, Thèse Strasbourg. 1932, p. 66.
- (4) MAYER, *Lieb. Ann.*, 1856, 98, 200.
- (5) ROLLET et LAUFFENBURGER, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, 1, 151.
- (6) GMBLIN et GILBERT, *Ann.*, 1819, 62, 409 et 1820, 64, 373. — RAMMELSBERG, *Pogg. Ann.*, 1849, 76, 261.
- (7) BLANCHARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 965.
- (8) SANFOURCHE, *C. R.*, 1933, 196, 935, et *Bull. Soc. Chim.*, 1933, 53, 960.
- (9) SANFOURCHE et FOCET, *Bull. Soc. Chim.*, 1933, 63, 965. — SANFOURCHE, *Le Contrôle analytique dans l'Industrie minérale*, Masson, Paris 1936, passim.
- (10) TERLET et BRIAU, *Ann. Fals.*, 1936, 38, 546. — SANFOURCHE, *Le Contrôle Analytique*, p. 242.

(Laboratoire de Recherches de la Compagnie de Saint-Gobain.)

N° 193. — Sur le nitrile bromo-5 méthoxy-2 phénylacétique et quelques-uns de ses dérivés; par M. Marcel PATT.

(30.7.1938.)

Le nitrile bromo-5 méthoxy-2 phénylacétique s'obtient facilement par cyanuration du bromo-5 méthoxy-2 α -chlorotoluène. Il peut servir de point de départ à la préparation de nombreux dérivés : amide, acide et esters de celui-ci. L'acide, chauffé au-dessus de 285°, se déshydrate en donnant l'anhydride, fait non encore signalé pour un mono-acide.

Au moyen de l'amidure de sodium, puis des halogénures d'alcoyle, on peut obtenir des nitriles mono-, puis di-substitués, dont on peut préparer les amides et les acides correspondants. Cette action est plus lente que dans le cas du cyanure de benzyle, ce qui semble dû à la présence du brome, comme le montre la comparaison faite avec le nitrile méthyl-5 méthoxy-2 phénylacétique.

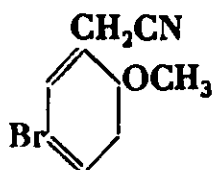
Dans une communication faite précédemment par M. R. Quelet, en son nom et au mien (1), nous avons indiqué comment, à partir du bromo-5 méthoxy-2 α -chlorotoluène, on obtient, avec d'excellents rendements et par des réactions simples :

D'une part, l'alcool bromo-5 méthoxy-2 benzylique, soit par saponification directe par le carbonate de potasse (rendement : 85 0/0), soit par saponification par la potasse alcoolique à 30 0/0 de l'acétate de bromo-5 méthoxy-2 benzylique, préparé lui-même par action de l'acétate de soude en milieu acétique sur le chlorure (rendement : 60 0/0) ;

D'autre part, l'aldéhyde bromo-5 méthoxy-2 benzolique, par la méthode de Grimaux et Lauth, en traitant le chlorure par une solution de nitrate de cuivre en milieu acétique (rendement : 87 0/0).

C'est également avec des rendements excellents que l'on peut, à partir du même dérivé chlorométhylé, préparer le nitrile bromo-5 méthoxy-2 phénylacétique et de nombreux corps en dérivant.

I. *Etude de la préparation du nitrile bromo-5 méthoxy-2 phényl-acétique* (C_9H_8ONBr).



Ce nitrile avait déjà été préparé par Knörr et Horlein (2) par double décomposition entre le chlorure et le cyanure de potassium en milieu hydro-alcoolique. J'ai repris cette méthode, afin de voir s'il était possible de mettre en évidence ici la réaction secondaire signalée par J. Ducasse (3) dans le cas du chlorure d'anisyle : hydrolyse du cyanure, la potasse libérée donnant, avec l'alcool éthylique, de l'éthylate de potassium qui, réagissant sur le chlorure, donne l'éther-oxyde méthoxy-4 α -éthoxybenzylique.

J'ai également effectué la cyanuration en milieu acétonique afin de comparer les deux méthodes.

1° *Cyanuration en milieu hydro-alcoolique.*

90 g. de bromo-5 méthoxy-2 α -chlorotoluène sont mélangés à 1/2 litre d'alcool à 95° et à 25 g. de cyanure de potassium dissous dans 50 cm³ d'eau. Le tout est chauffé à feu nu sous réfrigérant à reflux pendant 5 heures. La majeure partie de l'alcool est alors chassée par distillation. On ajoute de l'eau en quantité suffisante pour dissoudre le chlorure de potassium formé ; puis on extrait à l'éther. Après séchage sur SO_4Na_2 anhydre, l'éther est chassé par distillation. Le produit se prend rapidement en une masse solide légèrement colorée en jaune, et l'on a un rendement brut quantitatif ainsi que l'indiquaient Knörr et Horlein.

Cette masse solide, soumise à la distillation fractionnée sous 18 mm., a donné les fractions suivantes :

1° 104-108°, liquide incolore à odeur anisée, $n_D^{20} = 1,5640$; masse obtenue : 4 g. ;

2° 149-154°, quelques gouttes de chlorure n'ayant pas réagi, $n_D^{20} = 1,5770$ (chlorure pur, $n_D^{20} = 1,5790$) ;

3° 182-184°, liquide jaune pâle qui se solidifie immédiatement ; masse obtenue : 83 g. ;

4° Dans le ballon, il reste quelques traces de produit de résinification très fortement colorés.

La fraction (3) est constituée par le nitrile : par cristallisation dans l'alcool absolu, on obtient des prismes presque incolores fondant à F. 65°, et bouillant à Eb_{18} : 182°,5-183°. Le rendement en nitrile pur est donc de 96 0/0.

Quant à l'éther-oxyde éthylique, c'est un liquide bouillant à Eb_{18} : 152-153°, d'indice $n_D^{20} = 1,5430$: on ne peut donc pas mettre en évidence sa formation.

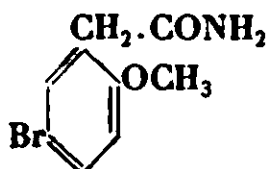
2° Cyanuration en milieu acétonique.

La cyanuration en milieu acétonique est beaucoup plus difficile, puisque, au bout de 24 heures, tout le chlorure n'a pas réagi (on en retrouve 10 0/0), et le rendement en nitrile pur n'est que de 66,5 0/0.

Donc, dans le cas du bromo-5 méthoxy-2 α -chlorotoluène, la meilleure méthode d'obtention du nitrile est sans conteste la cyanuration en milieu hydro-alcoolique : sur la réaction en milieu acétonique, elle joint à l'avantage du rendement presque quantitatif celui de la rapidité.

II. Ce nitrile, obtenu si facilement et avec un aussi bon rendement, m'a servi de matière première dans les réactions suivantes qui, toutes, se font avec des rendements excellents.

1° Passage à l'amide bromo-5 méthoxy-2 phénylacétique ($C_9H_{10}O_2NBr$).



En chauffant au bain-marie pendant deux heures une partie de nitrile avec deux parties d'acide sulfurique légèrement dilué (5 parties de SO_4H_2 , 1 partie d'eau), on réalise son hydratation en l'amide correspondante. A partir de 60 g. de nitrile on obtient 64 g. d'amide ; le rendement est donc pratiquement quantitatif.

Cette amide est assez soluble dans l'alcool et le benzène, d'où elle cristallise par refroidissement en petites aiguilles fondant à F. 170°. Elle est insoluble dans l'éther ordinaire et l'éther de pétrole, et légèrement soluble dans l'eau à l'ébullition.

Dosages de brome et d'azote :

Substance	0,2054 g.	trouvé Br 32,72	calculé ($C_9H_{10}O_2NBr$) Br 32,82
Substance	0,3400 g.	trouvé N 5,67	calculé ($C_9H_{10}O_2NBr$) N 5,76

2° Passage à l'acide bromo-5 méthoxy-2 phénylacétique ($C_9H_9O_3Br$). Action de la chaleur sur cet acide.

Knörr et Horlein (2) ont obtenu l'acide bromo-5 méthoxy-2 phénylacétique en traitant le nitrile dissous dans l'alcool absolu par de la potasse à 50 0/0. Il se présente en aiguilles, F. 135°.

J'ai utilisé cette méthode et déterminé son rendement qui est de 92 0/0 ; et j'ai cherché quelle était l'action de la chaleur sur cet acide.

Chauffé sous la pression atmosphérique, il perd de l'eau dès 185°, sans qu'il soit besoin d'un catalyseur de déshydratation ; et l'on obtient un produit, mêlé à des produits de résinification, qui, après plu-

sieurs cristallisations dans l'alcool à 95°, se présente en aiguilles fines et courtes, légèrement colorées en jaune, fondant à F. 166°,5.

On peut restituer à ce corps l'eau qu'il a perdue, en le chauffant pendant deux heures à l'ébullition avec une solution aqueuse de potasse. Par addition d'acide chlorhydrique, on obtient un précipité qui, après purification par l'alcool dilué, cristallise en aiguilles fondant à F. 135°. On est donc bien repassé à l'acide.

Dosage de brome.

Substance : 0,1840 g.; trouvé : Br 0/0 33,48 ; calculé pour l'anhydride $C_{10}H_8O_2Br_2$: Br 0/0, 33 89.

Donc, chauffé, l'acide se déshydrate dès 285°, pour donner l'anhydride correspondant.

L'acide phénylacétique, chauffé, ne perd pas d'eau, mais de l'anhydride carbonique. Dans le cas actuel, si l'on veut observer un dégagement de CO_2 , il faut chauffer plus fortement l'acide, et il se produit seulement une résinification.

Nous nous trouvons donc en présence d'une propriété non encore signalée dans le cas d'un mono-acide ; elle semble due à la présence du brome dans la molécule, car les autres acides phénylacétiques à fonction éther-oxyde ne la présentent pas.

3° Passage direct aux esters de l'acide bromo-5 méthoxy-2 phénylacétique.

On peut passer directement du nitrile aux esters de l'acide bromo-5 méthoxy-2 phénylacétique en utilisant la méthode que Van Sleen, puis Rambaud en la modifiant un peu, ont appliquée aux esters méthylique, éthylique et propylique de l'acide vinyl-glycolique (4).

On fait passer à 0°, jusqu'à saturation, un courant d'acide chlorhydrique gazeux dans une solution du nitrile dans l'alcool dont on veut obtenir l'ester. On chasse ensuite l'acide chlorhydrique par ébullition sous réfrigérant à reflux. Le mélange est versé dans l'eau froide, de façon à dissoudre l'acide chlorhydrique restant et le chlorure d'ammonium formé. Puis l'ester est extrait à l'éther ordinaire ; après séchage sur SO_4Na_2 anhydre, l'éther est chassé par distillation : le produit restant est soumis à la distillation fractionnée.

Rambaud obtenait ainsi des rendements de l'ordre de 50 0/0, à cause de la formation d'acide pur ; et il avait noté que la plus forte proportion d'acide était obtenue avec l'alcool propylique, et la plus faible avec l'alcool méthylique.

J'ai appliqué cette méthode avec succès à l'obtention des esters méthylique, éthylique, propylique, et aussi de l'ester benzylique de l'acide bromo-5 méthoxy-2 phénylacétique.

Les trois premiers sont des liquides. Ils sont obtenus avec des rendements supérieurs à 50 0/0. Leur formation, ici aussi, est accompagnée de formation de l'acide ; mais, après distillation, on

ne retrouve pas l'acide, mais l'anhydride, mêlé à un produit de résinification.

De plus, lorsque l'on veut rectifier les esters, ils subissent une décomposition encore sensible sous une pression de 18 mm.; il faut opérer sous une pression de l'ordre du millimètre pour n'avoir pratiquement plus de décomposition.

Pour ces trois esters, on peut dresser le tableau suivant :

Ester	Eb.,	n_D^{22}	d_4^{22}	Rend ^t 0/0	Poids du résidu solide 0/0 de nitrile
Méthyllique ($C_{10}H_{11}O_2Br$).....	171-173°	1,5520	1,473	64,8	14 g.
Éthyllique ($C_{11}H_{13}O_2Br$).....	176-177°5	1,5415	1,402	61	16 g.
Propyllique ($C_{12}H_{15}O_2Br$).....	185-186°	1,5320	1,349	51	20 g.

Le rendement décroît ici aussi quand on passe de l'ester méthyllique à l'ester propyllique, et cette diminution semble due autant à une plus forte proportion d'acide formée qu'à une décomposition plus importante de l'ester, causée par l'élévation de la température d'ébullition.

Dosages de brome :

Ester méthyllique : substance	0,2914 g.	trouvé	Br 31,02
	Calculé ($C_{10}H_{11}O_2Br$)		Br 30,88
Ester éthyllique : substance	0,2517 g.	trouvé	Br 29,40
	Calculé ($C_{11}H_{13}O_2Br$)		Br 29,30
Ester propyllique : substance	0,3096 g.	trouvé	Br 27,77
	Calculé ($C_{12}H_{15}O_2Br$)		Br 27,87

Quant à l'ester benzylque, c'est un solide, soluble dans les solvants usuels, et en particulier dans le tétrachlorure de carbone. Dissous dans l'alcool tiède, il cristallise par refroidissement en petits octaèdres légèrement colorés en brun et fondant à F. 50°. Le rendement pour lui n'est que de 22 0/0 : ceci est dû au fait que l'alcool benzylque s'estérifie très facilement sous l'action de l'acide chlorhydrique gazeux pour donner le chlorure de benzyle.

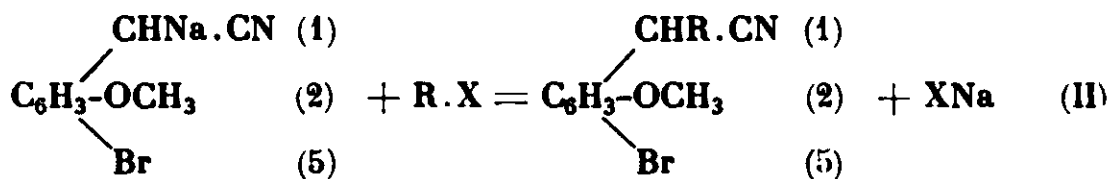
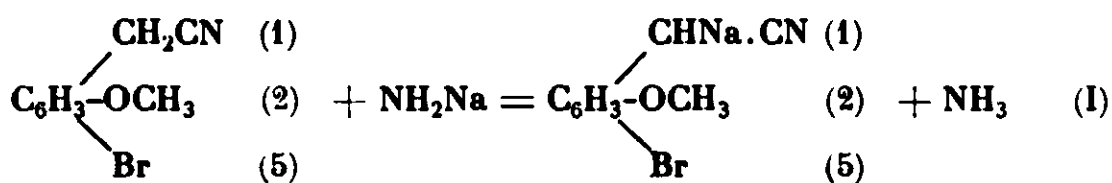
Dosage de brome :

Substance	0,2962 g.	trouvé	Br 23,63	Calculé pour $C_{10}H_{11}O_2Br$	Br 23,61
-----------	-----------	--------	----------	----------------------------------	----------

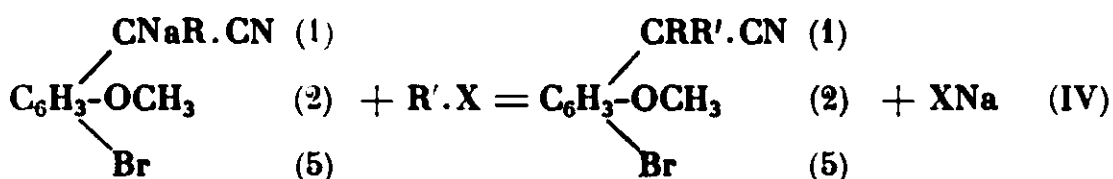
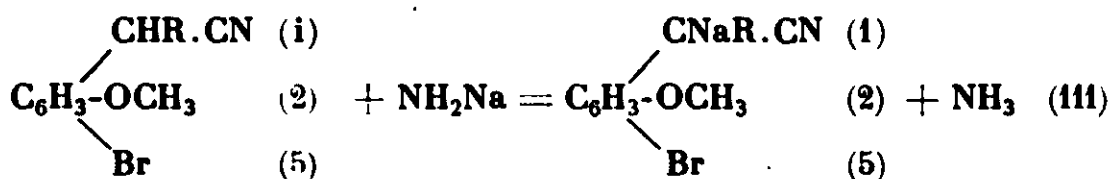
4° Alcoylation du nitrile bromo-5 méthoxy-2 phénylacétique.

Ainsi que l'ont montré Bodroux et Taboury (5), le cyanure de benzyle réagit facilement sur l'amidure de sodium en présence d'éther anhydre : il y a dégagement d'ammoniac, et la liqueur brun rouge obtenue renferme en dissolution une combinaison organo-sodique. Celle-ci est attaquée par l'eau, pour redonner le nitrile initial, et par les halogénures d'alcoyle, pour donner les homologues du nitrile dont on est parti.

J'ai pu appliquer ces réactions au nitrile bromo-5 méthoxy-2 phénylacétique : dans ce cas elles s'écrivent :



Le nitrile monosubstitué obtenu peut à son tour réagir sur l'amidure de sodium dans les mêmes conditions, et la combinaison sodée conduit à un nitrile disubstitué :



Nitriles monosubstitués.

Mode opératoire. — Dans un ballon d'un litre, surmonté d'un réfrigérant à reflux, on place 10 g. d'amidure de sodium finement pulvérisé que l'on recouvre d'éther anhydre. On y ajoute 40 g. du nitrile dissous dans la quantité nécessaire d'éther anhydre, soit 1/2 litre environ. On chauffe à l'ébullition douce (40° environ) pendant six à sept heures ; et on termine par une ébullition vive pendant vingt minutes.

En laissant refroidir, on constate que le ballon contient une liqueur rouge brun, recouvrant un dépôt solide qui est constitué par des impuretés de l'amidure de sodium et par une partie du dérivé sodé.

On verse alors la quantité correspondante d'halogénure d'alcoyle (30 g. d'iodure de méthyle ; 25 g. de bromure d'éthyle ; 32 g. de bromure de propyle). A froid, la réaction ne commence que très lentement, et il faut encore chauffer à l'ébullition douce pendant plusieurs heures ; on termine également par une ébullition vive pendant vingt minutes.

On lave à l'eau le contenu du ballon, et on décante la solution étherée. Après séchage sur du chlorure de calcium, on chasse l'éther par distillation, puis on distille le produit brut de l'opération et on le rectifie sous pression aussi réduite que possible ; car sous la pression ordinaire, et même sous 18 mm., la distillation est

accompagnée de décomposition, ce qui s'explique par les points d'ébullition voisins de 180° sous 14 mm.

Ces nitriles monosubstitués sont des liquides visqueux qui restent très facilement en surfusion : seul le troisième a pu être obtenu solide, et après cristallisation dans l'alcool a donné des prismes fondant à F. 49°. Ils ont la même odeur que le nitrile initial, et sont tous légèrement teintés en jaune verdâtre comme lui. Ils sont solubles dans l'éther, l'alcool, le benzène, et insolubles dans l'eau.

Nitriles bromo-5 méthoxy-2 phényl-	Eb ₁₄	n_D^{20}	d_4^{20}	Rendements
Méthyl-acétique (C ₁₀ H ₁₀ ONBr)....	174-176°	1,5547	1,303	76 0/0
Ethyl-acétique (C ₁₁ H ₁₂ ONBr)....	179-181°	1,5490	1,350	76
Propyl-acétique (C ₁₂ H ₁₄ ONBr)....	186-187°5	1,5440	solide F = 49°	88

Dosages de brome et d'azote :

(1) Nitrile bromo-5 méthoxy-2 phényl-méthyl-acétique : C₁₀H₁₀ONBr :

Substance	0,2020 g.	trouvé Br 33,26	calculé Br 33,33
Substance	0,3871 g.	trouvé N 5,66	calculé N 5,83

(2) Nitrile bromo-5 méthoxy-2 phényl-éthyl-acétique : C₁₁H₁₂ONBr :

Substance	0,1960 g.	trouvé Br 31,33	calculé Br 31,50
Substance	0,5075 g.	trouvé N 5,46	calculé N 5,51

(3) Nitrile bromo-5 méthoxy-2 phényl-propyl-acétique : C₁₂H₁₄ONBr :

Substance	0,2108 g.	trouvé Br 29,79	calculé Br 29,85
Substance	0,5302 g.	trouvé N 5,13	calculé N 5,22

Nitriles disubstitués.

Pour les nitriles disubstitués, la suite des opérations est la même. à ceci près que, les nitriles mono-substitués dont on part étant liquides, il n'est pas nécessaire de les dissoudre dans l'éther anhydre. Malgré la dilution beaucoup plus faible qui en résulte, la réaction serait encore très lente si l'on ne chauffait pas pendant six à sept heures aux environs de 40°.

J'ai ainsi préparé le nitrile bromo-5 méthoxy-2 phényl-diéthyl-acétique, et le nitrile bromo-5 méthoxy-2 phényl-méthyl-propyl-acétique.

Ce sont des liquides, qui restent facilement en surfusion ; seul le premier a pu être obtenu à l'état solide. Ils sont moins solubles dans l'éther que le nitrile non alcoylé, ont encore la même odeur que lui, et sont presque complètement incolores.

Constantes physiques ;

Nitrile bromo-5 méthoxy-2 phényl-diéthyl-acétique (C₁₃H₁₆ONBr) : Eb₁₄ : 189-191°5 ; prismes (éther, alcool à 95°) ; F. 58° ; rendement : 81 0/0.

Nitrile bromo-5 méthoxy-2 phényl-méthyl-propyl-acétique (C₁₃H₁₆ONBr) : Eb₁₇ : 191-193°5 ; $n_D^{20} = 1,5315$, $d_4^{20} = 1,253$; rendement : 81 0/0.

Dosages de brome et d'azote : Ils ont donné.

Pour le premier : $C_{10}H_{10}ONBr$

Substance	0,1787 g.	trouvé Br	28,20	calculé Br	28,27
Substance	0,5558 g.	trouvé N	4,86	calculé N	4,94

Pour le second : $C_{12}H_{10}ONBr$

Substance	0,2178 g.	trouvé Br	28,09	calculé Br	28,00
Substance	0,3630 g.	trouvé N	4,85	calculé N	4,94

Action des acides et des alcalis dilués sur les nitriles substitués,

Comme les autres nitriles, les nitriles substitués traités par les acides étendus ou par les alcalis en solution hydro-alcoolique, permettent de passer aux amides et aux acides correspondants. J'ai réalisé ces transformations dans le cas du nitrile bromo-5 méthoxy-2 phényl-éthyl-acétique.

1° Passage aux amides.

On chauffe au bain-marie pendant deux heures une partie de nitrile avec deux parties d'acide sulfurique étendu (deux parties de SO_4H_2 pour une partie d'eau en poids). Par addition d'eau, il précipite une masse huileuse qui se solidifie lentement, et qui ne cristallise convenablement que dans l'éther ordinaire, dans lequel elle est plus soluble à chaud qu'à froid : on obtient ainsi des aiguilles fines fondant à F. 101° . C'est l'amide bromo-5 méthoxy-2 phényl-éthyl-acétique, $C_{11}H_{14}O_2NBr$, que l'on obtient avec un rendement quantitatif.

Dosages de brome et d'azote :

Pour $C_{11}H_{14}O_2NBr$.

Substance	0,1769 g.	trouvé Br	29,28	calculé Br	29,41
Substance	0,4099 g.	trouvé N	5,08	calculé N	5,14

2° Passage aux acides.

En chauffant pendant quatre heures au bain-marie 10 g. de nitrile avec 15 g. de potasse dissous dans 60 g. d'alcool à 95° , puis, après refroidissement, en ajoutant de l'eau, une partie du produit de la réaction précipite, et donne par cristallisation dans l'éther des aiguilles fondant à F. 101° ; c'est l'amide. Masse obtenue : 2 g.

En additionnant le filtrat d'acide chlorhydrique, il précipite une huile jaune qui se solidifie lentement, et qui est très soluble dans le benzène, l'éther ordinaire et l'éther de pétrole. Ce corps est assez soluble dans l'eau à l'ébullition, et par refroidissement cristallise en aiguilles courtes et fines fondant à F. $98^\circ,5$. C'est l'acide bromo-5 méthoxy-2 phényl-éthyl-acétique, $C_{11}H_{13}O_3Br$. Masse obtenue : 8 g. ; rendement : 75 0/0.

Dosage de brome :

Substance	0,2091 g.	trouvé Br	29,27	calculé ($C_{11}H_{13}O_3Br$)	Br 29,30
-----------	-----------	-----------	-------	---------------------------------	----------

Indice d'acide :

Substance	0,7019 g.	HOK $\pi/10$ utilisé	trouvé 25,5 cm ³	I_a 903,4
			calculé 25,7 cm ³	I_a 905

Comparaison avec l'alcoylation du nitrile méthyl-5 méthoxy-2 phénylacétique.

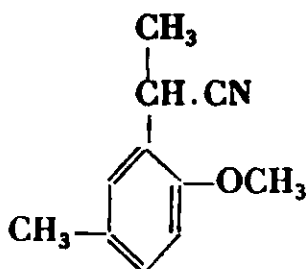
Dans le cas du cyanure de benzyle, ainsi que l'avaient constaté Bodroux et Taboury, il est nécessaire de n'introduire les réactifs que goutte à goutte : les réactions commencent toutes seules au bout de quelques instants et les solutions éthérées sont portées à l'ébullition.

Comme nous l'avons vu, dans le cas du nitrile bromo-5 méthoxy-2 phénylacétique, au contraire, les réactions sont peu énergiques, et il faut chauffer légèrement, mais pendant plusieurs heures avant qu'elles soient complètes.

Pour voir si ce fait n'était pas dû à la présence du brome, j'ai étudié l'action de l'amidure de sodium sur un nitrile de formule analogue, mais où le brome est remplacé par le radical méthyle.

Ce corps (nitrile méthyl-5 méthoxy-2 phénylacétique) a été obtenu par J. Ducasse (6) par cyanuration du méthyl-5 méthoxy-2 α -chlorotoluène en milieu hydro-acétonique. Traité par l'amidure de sodium en milieu étheré anhydre, il réagit dès la température ordinaire en donnant lieu à une réaction fortement exothermique qui amène l'éther à l'ébullition. De même, les halogénures d'alcoyle, en l'espèce ICH_3 , réagissent immédiatement et vivement sur le dérivé sodé formé. Ce nitrile se comporte donc comme le cyanure de benzyle.

A partir de 20 g. de nitrile, on obtient 17 g. d'un liquide huileux : $E_{b_{15}}$: 142-144° ; n_D^{20} = 1,5190 ; d_4^{20} = 1,035. C'est le nitrile méthyl-5 méthoxy-2 phényl-méthyl-acétique, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}$.

*Dosage d'azote :*

Substance	0,3865	trouvé N 7,77	calculé ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}$) N 8,00
-----------	--------	---------------	--

Le nitrile méthyl-5 méthoxy-2 phénylacétique se comportant vis-à-vis de l'amidure de sodium exactement comme le cyanure de benzyle, l'activité moindre du nitrile bromo-5 méthoxy-2 phénylacétique doit donc bien s'expliquer par la présence du brome sur le noyau. Celui-ci diminue le caractère électro-négatif du noyau benzénique, et par suite réduit le caractère acide des deux atomes d'hydrogène situés entre le noyau et le groupement fonctionnel $-\text{CN}$ du nitrile.

Le bromo-5 méthoxy-2 α -chlorotoluène nous apparaît donc encore comme une matière première intéressante, puisque, par l'intermédiaire du nitrile obtenu avec un rendement quantitatif, on peut préparer dans d'excellentes conditions un grand nombre de composés ayant un intérêt pratique et théorique. L'hydrogénation de ce même nitrile et de l'auiide correspondante nous fournira encore l'occasion de présenter des résultats qui pourront avoir un intérêt particulier.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) R. QUELET et M. PATY, *C. R.*, 1937, 205, 146.
- (2) KNÖRR et HORLEIN, *Ber.*, 1909, 42, 3500.
- (3) J. DUCASSE, Thèse Paris. 1937.
- (4) VAN SLEEN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1902, 21, 209. — RAMBAUD, Thèse Paris, 1934.
- (5) BODROUX et TAROURY, *Bull. Soc. Chim. France* (4), t. 7, p. 666.
- (6) J. DUCASSE, *Loc. cit.*, cf. (3).

N° 194. — Mobilité des ions chlore et magnésium dans les alcools ; par François OLMER.

(1.8.1938.)

Ces recherches avaient pour but de comparer les mobilités de l'ion magnésium dans le méthanol et l'éthanol dans le cas où le chlorure dissous est anhydre et hexahydraté.

J'ai mesuré les nombres de transport apparent des ions par la méthode de Hittorf. L'appareil que j'ai définitivement adopté après un grand nombre de tâtonnements occasionnés par l'hygroscopicité et la volatilité des solutions alcooliques est représenté sur la figure ci-jointe (*fig. 1*) ; le tube, trois fois recourbé, a 15 mm. de diamètre ; deux traits de repère tracés sur les étranglements délimitent le volume cathodique de 21,55 cm³. L'anode est une plaque d'argent A d'environ 12 cm², assez large pour que tout le chlore mis en liberté par l'électrolyse puisse s'y combiner. La cathode est constituée par un gros fil de platine. Les deux électrodes sont reliées au circuit par un bain de mercure. L'appareil est maintenu à 22° et parfaitement clos par des bouchons paraffinés. L'hydrogène dégagé à la cathode est recueilli en F sur la cuve à mercure.

Après un temps variable avec chaque expérience, on laisse écouler par le robinet R le liquide du compartiment anodique. On soutire ensuite par l'ouverture B au moyen d'une pipette, le liquide du compartiment médian jusqu'à ce que le liquide restant dans le compartiment cathodique affleure exactement les deux traits de repère. On ajoute quelques gouttes d'acide azotique pour dissoudre le précipité et l'on étend à 100 cm³. On dose alors la teneur en chlore et en magnésium ; connaissant la teneur en chlorure de magnésium d'un cm³ de la solution primitive, on obtient par différence la perte en chlore du compartiment cathodique. L'analyse

du compartiment anodique donne la perte anodique en chlore et en magnésium.

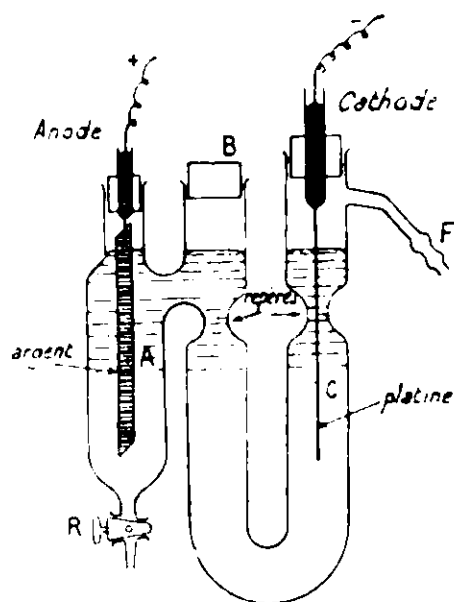
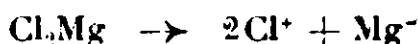


Fig 1

Pour gagner du temps, certaines mesures ont été faites en calculant la somme des pertes anodiques et cathodiques par la simple lecture du volume d'hydrogène dégagé à la cathode, et seule a été faite l'analyse du compartiment cathodique. La méthode est excellente si l'électrolyse donne uniquement lieu à la réaction :



La méthode est moins sûre dans les solutions de chlorure hexahydraté, car il se produit dans ce cas une réaction secondaire signalée par M^{lle} Quinet (1). L'erreur sur les nombres de transport pent alors, surtout lorsque l'électrolyse dure assez longtemps, atteindre 5 0/0.

Résultats. — Les nombres de transport, t_a et t_c , sont donnés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Nature de la solution	Concentration 0/0	Dif. de pot. (volts)	Intensité mA.	Nb. de Coulombs passés	t_a 4 22 0/0	t_c 4 22 0/0	
Chlorure de Mg anhydre	Méthanol.	1,93	35	8	130	0,597	0,403
		"	60	20	485	0,595	0,405
		"	100	32	425	0,594	0,406
	Ethanol..	10,6	35	20	690	0,601	0,399
		3,7	160	9	365	0,529	0,471
		"	160	9	535	0,530	0,470
Chlorure de Mg hexahydraté	Eau.....	7,23	15	20	315	0,596	0,404
		"	25	40	455	0,598	0,402
	Méthanol.	6,2	100	25	565	0,613	0,387
		8,0	50	12	485	0,613	0,387
		"	80	20	425	0,615	0,385
	Ethanol..	2,1	160	4	335	0,529	0,470
		6,93	160	12	305	0,526	0,474
		"	160	12	710	0,531	0,469

(1) M^{lle} QUINET, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, p. 1568.

On remarque que :

a) Dans les chlorures anhydres, les nombres de transport, pour une même concentration, sont bien indépendants de l'intensité et du nombre de coulombs passés. Pour les chlorures hydratés, la concordance est moins bonne par suite de la réaction secondaire déjà signalée.

b) Pour des concentrations différentes, l'erreur relative n'est pas supérieure à 20/0. Ce fait est à signaler, car les nombres de transport varient quelquefois beaucoup avec la concentration (2).

c) J'ai essayé également d'obtenir les nombres de transport du méthanolate de magnésium en solution dans le méthanol. Les résultats sont complètement aberrants; ils me conduisent à penser que la solution est colloïdale, et que l'électrolyse s'accompagne d'une électrophorèse notable.

Mobilité des ions. — Je les ai calculés à partir de la moyenne des nombres de transport dans chaque solvant, au moyen des formules bien connues :

$$U_{Cl} = t_c \frac{\Lambda_{\infty}}{2} \quad V_{1/2 Mg} = t_a \frac{\Lambda_{\infty}}{2}$$

en prenant pour Λ_{∞} les conductibilités moléculaires limites obtenues par extrapolation des courbes de conductibilité moléculaire Λ que j'ai publiées antérieurement (3).

Les nombres ne sont qu'approchés dans le cas de l'éthanol, en raison de la faible conductibilité de ses solutions et de la difficulté correspondante à obtenir l'extrapolation de Λ_{∞} . Les résultats sont donnés dans le tableau II.

Le nombre trouvé pour U_{Cl} dans l'eau, 64,6, est en assez bon accord avec le nombre 65,2 donné dans les International Critical Tables et quelques auteurs (4). Je n'ai pas trouvé dans la littérature chimique de Nombre pour $V_{1/2 Mg}$ dans l'eau. Le nombre que j'ai calculé, 41, placerait le magnésium entre le sodium ($V_{Na} = 43,16$), et l'aluminium ($V_{1/3 Al} = 40$), nombres des International Critical Tables.

Rayons ioniques. — Ayant mesuré antérieurement les viscosités des solutions (5), j'ai calculé les rayons ioniques par la formule de Stokes :

$$R = \frac{e}{6 \pi \eta V} \quad \eta \text{ étant la viscosité du solvant} \\ \text{et } e = 4,78 \cdot 10^{-10}$$

J'ai trouvé les nombres du tableau II. Certaines de ces valeurs sont différentes de celles que l'on obtiendrait par la méthode de

(2) DARMOIS, Leçons sur la Conductibilité des solutions, p. 42. — NOYES et FALK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1911, 33, 1436. — WALDEN, *Leitvermögen der Lösungen*, 1924, chap. IV.

(3) François OLMER, *Bull. Soc. Chim.*

(4) Int. Crit. Tables, vol. VI, p. 230. — NOYES et FALK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1912, 34, 454. — WALDEN et ULICH, *Z. physikal Chem.*, 106, 49.

(5) François OLMER, *loc. cit.*

TABLEAU II.

Nature de la solution		U_{Cl}	$V_{1/2 Mg}$	$r_{Cl} \times 10^{-8}$	$r_{Mg} \times 10^{-8}$
Chlorure anhydre.....	Méthanol..	29,8	20,2	3,90	6,0
	Ethanol...	3,7	3,3		
Chlorure hexahydraté.	Eau	64,6	41,0	1,19	1,85
	Méthanol..	33,8	21,2	3,54	5,19
	Ethanol...	3,7	3,3	1,8	2,0

Debye et Hückel (6), mais la plupart d'entre elles concordent avec les valeurs déjà trouvées à partir de la formule de Stockes (7).

Les valeurs données dans la littérature pour les rayons ioniques du chlore dans les alcools et ceux du magnésium dans l'eau et le méthanol varient suivant chaque auteur. La seule valeur donnée par les International Critical Tables, $r_{Cl} = 1,21$ dans l'eau, est en accord satisfaisant avec la valeur que j'ai trouvée.

Volumes moléculaires. — J'ai calculé les volumes moléculaires pour les solutions de chlorures hexahydratés dans les différents alcools à partir des densités de ces solutions mesurées précédemment (5).

Soient V le volume de la solution de densité d , V' le volume du solvant de densité d' , Φ le volume moléculaire apparent d'une molécule du corps dissout de poids moléculaire M , soit enfin n le nombre de molécules dissoutes dans le volume V ; on a :

$$V = V' + n\Phi \quad (1)$$

et, en poids

$$Vd = V'd' + nM \quad (2)$$

introduisons la concentration c :

$$c = \frac{nM}{Vd} \quad (3)$$

en tirant V de 3) et V' de 2) et en portant dans 1), il vient

$$\Phi = \frac{M}{cd} - \frac{M(1-c)}{cd'} \quad \text{ou} \quad \Phi = \frac{M}{d'} \left[\frac{d' - d}{cd} + 1 \right] \quad (4)$$

Cette formule m'a servi à construire les courbes de la *fig. 2*.

Pour les faibles concentrations, les valeurs de Φ sont données par la formule 4) avec beaucoup d'imprécision; j'ai donc modifié cette formule en tenant compte du fait que les courbes donnant les densités en fonction des concentrations sont pratiquement des droites pour ces faibles concentrations, alors,

$$d = d' + kc$$

et la formule (4) devient :

(6) REISENFELD et REINROLD, *Z. physikal Chem.*, 1909, **66**, 672.

(7) SCHIRGNITZ, *Z. Electrochem.*, 1930, **36**, 861. — ONSAGER, *Physikal Z.* 1927, **28**, 277. — GLASSTONE, *Electrochimie des solutions*, chap. III et VII.

$$\Phi = \frac{M}{d'} \left[1 - \frac{k}{d' + kc} \right]$$

qui permet de calculer les valeurs Φ_{∞} correspondant à $c=0$;

$$\Phi_{\infty} = \frac{M}{d'} \left[1 - \frac{k}{d'} \right]$$

Nous remarquons sur la figure 2 que les courbes sont pratiquement des droites aux faibles concentrations ; elles sont analogues à celles que l'on a déjà tracées pour d'autres sels (8). Leur pente est plus grande dans les alcools que dans l'eau. Les valeurs de Φ_{∞} croissent du méthanol au butanol.

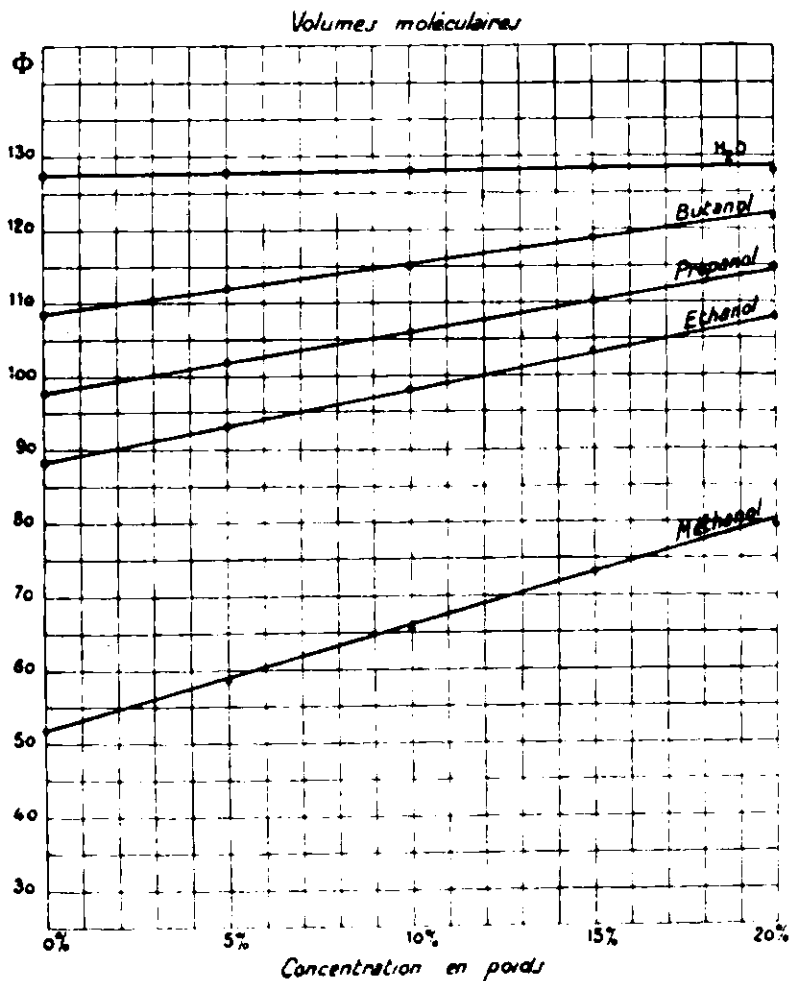


Fig 2

J'ai essayé le même calcul pour les chlorures anhydres ; si l'on admet que le chlorure est anhydre en solution, on trouve pour Φ des nombres négatifs : ces chlorures forment donc des complexes en solution dans les alcools, ce qui est en parfait accord avec les recherches faites par L. J. Olmer et M^{lle} Quinet (9) ; mais si l'on

(8) STARK et GILBERT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 1818.

(9) L. J. OLMER et M^{lle} M.-L. QUINET, *Bull. Soc. Chim.*, 5^e série, 1934, 1, 1579. — M^{lle} M.-L. QUINET, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 518, et Thèse C. R., 1937, 205, 675.

admet que le complexe est à six molécules d'alcool, on arrive à des nombres qui semblent bien grands. Il semble plus probable que le complexe en solution ne contient que trois molécules d'alcool.

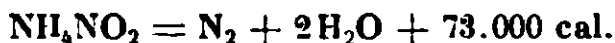
(Laboratoire de Chimie Générale.
Faculté libre des Sciences de Paris.)

**N° 195. — Action de l'azote sur la vapeur d'eau
dans l'arc voltaïque ;
par M. CENTNERSZWER et Z. KOZUCHOWSKI †.**

(9.8.1938.)

Nous avons constaté comme résultat général que l'action de l'azote sur la vapeur d'eau à la température de l'arc voltaïque (emploi d'électrodes de cuivre et de fer) donnait dans les conditions de nos expériences du nitrite et du nitrate d'Am avec un rendement d'environ 0,06 à 0,07 0/0.

La méthode bien connue pour l'obtention de l'azote consiste dans la décomposition du nitrite d'ammonium en azote et eau selon l'équation :



Puisque cette réaction est exothermique, il fallait prévoir qu'à haute température elle pouvait être réversible, c'est-à-dire que dans ces conditions on peut s'attendre à la combinaison de l'azote avec l'eau et à la formation du nitrite d'ammonium. A cet effet nous avons fait les expériences suivantes :

1. Chambre à réaction.

Après avoir fait beaucoup d'essais, nous nous sommes arrêtés à l'appareil schématisé figure 1.

La chambre proprement dite possède la forme d'une hémisphère fermée à sa partie inférieure par un cône (*fig. i*). Elle est en pyrex. Elle possède 4 ouvertures. Par l'ouverture supérieure **A** passe un tube à extrémité conique, servant à l'introduction du mélange gazeux. Par l'ouverture inférieure **B** sortent les produits de la réaction. Par les deux ouvertures latérales (**D**) sont introduits les tubes métalliques (en cuivre, en fer, en nickel, etc.) aux extrémités desquels se forme l'arc voltaïque. Les tubes sont creux et munis de tubulures **F** (comme l'indique le dessin). A l'intérieur des tubes métalliques sont introduits des tubes en verre **E**, par lesquels on fait passer un fort courant d'eau froide. De plus on refroidit avec de l'eau les parois extérieures de la chambre à réaction. L'eau est amenée par le tube **C** qui entoure le col supérieur de la chambre. tombe goutte à goutte par des ouvertures étroites situées en bas

in tube sor les parois de la chambre entourée à sa partie inférieure par un entonnoir muni d'un tube latéral G par où l'eau de C est évacuée.

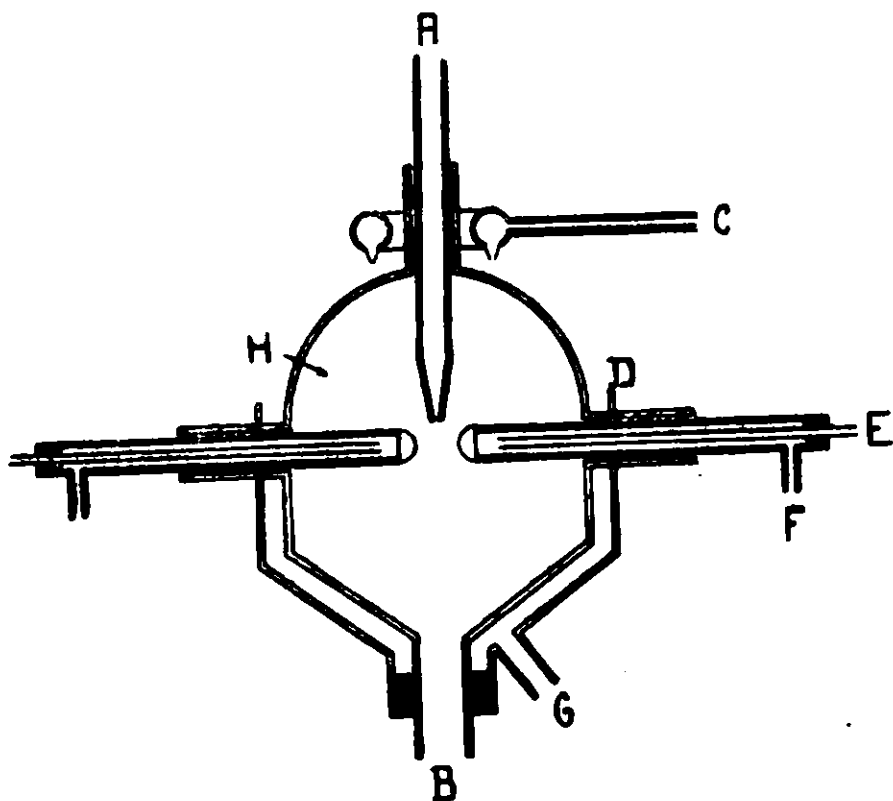


Fig. 1.

La distance entre les électrodes est de 2 à 3 mm. La différence de potentiel aux électrodes de 25 à 40 volts. L'intensité du courant en moyenne de 10 amp. On emploie le courant continu qui maintient le flux de l'arc sur les électrodes métalliques. Sous l'action du courant gazeux, l'arc dévie et atteint 10 à 15 mm. de longueur. La vitesse du courant gazeux ne dépasse pas 15 litres à l'heure elle est réglée pour que l'arc voltaïque ne soit pas interrompu.

II. Préparation du mélange d'azote avec la vapeur d'eau.

L'azote employé pour ces expériences provient d'une bombe en acier et est conservé dans un réservoir A d'un volume de 50 litres.



Fig. 2.

Comme l'azote « technique » contient de l'oxygène, on le fait passer, après sa sortie du réservoir, par un tube **B** contenant des copeaux de cuivre, et une toile du cuivre **C**. Les deux tubes sont chauffés dans des étuves à gaz. L'azote ainsi purifié passe par un laveur **D** contenant une solution alcaline de pyrogallol, et par une cornue **E** contenant l'eau chauffée à 90° où il se sature de vapeur d'eau. Pour éviter la liquéfaction de la vapeur ce qui causerait l'extinction de l'arc, on surchauffe le mélange d'azote et de vapeur d'eau dans un réchauffeur électrique **F** jusqu'à 130°. Du réchauffeur, le mélange de gaz entre directement dans la chambre à réaction **G**, ensuite — après avoir subi l'arc voltaïque — passe dans un réfrigérant **L**, puis dans un ballon refroidi **M**. Le reste du gaz non liquéfié passe par les 2 laveurs **N** remplis d'eau qui servent à absorber les produits non liquéfiés de la réaction.

On fait couler le contenu du récepteur et des laveurs dans une cornue, on ajoute quelques cm³ de solution concentrée de HONa et on distille 50 cm³ dans un cylindre, où l'on fait l'essai à l'ammoniaque à l'aide du réactif de Nessler. On distille le reste du liquide qui est dans la cornue. Après départ de NH₃ on recherche NO₂H et les oxydes d'azote à l'aide de la brucine et de la dipbénylamine.

III. Marche de l'expérience.

On ouvre le robinet du réservoir d'azote **A** durant 5 minutes pour purger l'appareil de l'air qu'il contient, on allume ensuite le bec de gaz sous les tubes **B** et **C** enfermant les copeaux de cuivre et la toile de cuivre. Puis on commence à chauffer la cornue **E** contenant de l'eau, en même temps on met en action le surchauffeur **F**, l'arc voltaïque étant alors établi, et on règle la vitesse du courant gazeux pour que l'arc ne s'éteigne pas. Après 40 à 60 min. on éteint l'arc et on fait passer l'azote durant 10 minutes encore pour entraîner les produits de la réaction dans le récepteur. On procède alors à l'analyse des produits contenus dans le récepteur et dans les laveurs.

IV. Analyse des produits de réaction.

L'analyse qualitative du contenu du récepteur lorsqu'on emploie des électrodes de cuivre, de fer et de nickel, indique le présence d'ammoniaque et d'azote combiné sous la forme d'oxydes d'azote. Au contraire, les expériences où l'on emploie des électrodes en charbon ne donnent ni ammoniaque, ni oxydes d'azote.

A causes des trop petites quantités de produits de la réaction, on ne peut déterminer l'ammoniaque que par la méthode colorimétrique par comparaison avec des solutions de chlorure d'ammonium de titre connu. Par contre, on détermine les oxydes d'azote par un Devarda.

V. Résultats des expériences.

Partant de l'analyse effectuée on calcule combien de mg. d'ammoniaque et de mg. d'oxydes d'azote sont obtenus d'une quantité

déterminée d'azote. De là on évalue les pourcentages d'azote transformés en ammoniacque et en oxydes d'azote. De cette manière il était alors possible d'évaluer ensuite le pourcentage général d'azote combiné. Puisque dans tous les essais on mesurait l'intensité du courant, la différence de potentiel aux électrodes ainsi que la durée de l'expérience, nous pouvions de ces données calculer la quantité d'énergie employée à activer 1 g. d'azote. Dans le tableau ci-dessous nous donnons les résultats généraux des expériences effectuées, moyenne d'une assez grande quantité d'essais particuliers.

Genre d'électrode	Pourcent. d'azote lié sous la forme de NH_3	Pourcent. d'azote lié sous la forme d'oxydes	Pourcent. général d'azote lié	Quant. d'énergie employée à lier 1 g. d'azote
Charbon.....	Traces	Traces	Traces	—
Cuivre.....	0,008	0,0627	0,0707	17,5 KWH/1 g. N_2
Fer.....	0,051	0,011	0,0620	29,2 — —
Nickel.....	0,013	0,007	0,0202	147 — —

Des expériences effectuées et décrites dans ce travail, il est permis d'affirmer que l'azote agit sur la vapeur d'eau, dans l'arc voltaïque en produisant de l'ammoniacque et des oxydes d'azote. Par conséquent on peut estimer que dans les produits de réaction doit exister aussi bien le nitrite que le nitrate d'ammonium. En comparant les résultats obtenus avec différentes électrodes, nous arrivons à la conclusion qu'avec les électrodes en charbon, il se forme à peine des traces de composés de l'azote tandis qu'avec les électrodes en cuivre et en fer il se forme au contraire les composés de l'azote avec un rendement d'environ 0,06 à 0,07 0/0. La différence entre ces deux dernières électrodes consiste dans le fait qu'avec les électrodes en cuivre il se forme plus d'oxydes d'azote et beaucoup moins d'ammoniacque, tandis qu'avec les électrodes en fer il se forme, en grande partie, de l'ammoniacque. Les essais sur les électrodes en *nickel* démontrèrent que le rendement en composés de l'azote est de beaucoup plus faible que pour les électrodes en cuivre ou en fer.

En ce qui concerne le *mécanisme* de la réaction de synthèse, nous pouvons supposer qu'à la température de l'arc voltaïque la vapeur d'eau subit avant tout une dissociation en hydrogène et oxygène. Ultérieurement l'hydrogène se combine avec l'azote, en donnant l'ammoniacque, pendant que l'oxygène forme avec l'azote les oxydes d'azote. Enfin l'ammoniacque, l'eau et les oxydes d'azote forment le nitrite et le nitrate d'ammonium.

En réalité, l'analyse de gaz, sortant de la chambre à réaction, indiqua la présence de quantités importantes d'oxygène à l'état libre (bien que l'azote, introduit à la chambre, ne contenait même pas de traces d'oxygène). Avec les électrodes en cuivre, la quantité d'oxygène à l'état libre dans les gaz postréactifs était de 2,5 0/0, — par contre, avec les électrodes en fer — elle allait jusqu'à 17 0/0.

(Université J. Pilsudski,
Laboratoire de Chimie Physique, Varsovie.)

N° 196. — Un iodomercurate de triéthanolamine cristallisé; par Henri GRIFFON.

(14.9.1933.)

Les sels de triéthanolamine ne donnent en solution aqueuse aucun composé insoluble avec le réactif à base d'iodomercurate de potassium selon la formule de Mayer. Il n'en est pas de même avec le réactif de Mayer-Valser beaucoup plus concentré.

Le précipité obtenu avec ce dernier, d'emblée cristallisé, est un iodomercurate de la base auquel l'analyse permet d'attribuer la formule :



correspondant à l'un des types décrits par M. François et L.-G. Blanc pour les iodomercurates d'alcaloïdes.

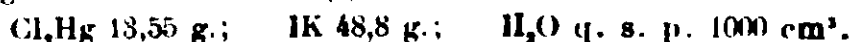
La triéthanolamine en solution aqueuse, sous forme de sels neutres ne précipite pas sous l'action du réactif de Mayer à base d'iodomercurate de potassium employé couramment comme réactif général des bases alcaloïdiques (1). Il n'en est pas de même si, comme je l'ai fait, on remplace ce réactif par celui de Mayer-Valser qui en diffère essentiellement par une concentration en iodomercurate beaucoup plus élevée. Il se forme alors un précipité, jaune soufre, d'iodomercurate de la base, d'emblée cristallisé, qui ne semble pas avoir été signalé, dont les conditions de formation, la préparation, les propriétés, la constitution sont décrites ci-après.

Conditions de formation de l'iodomercurate de triéthanolamine.

a) *Réactif utilisé.* — C'est le réactif à l'iodomercurate de potassium préparé selon la formule de Valser (2) et appelé couramment réactif de Mayer-Valser. Il s'obtient simplement en saturant de I_2Hg une solution de IK à 10 0/0, ce qui correspond sensiblement à 14 g. de I_2Hg pour 100 cm³ de cette solution (*).

b) *Conditions de formation.* — La triéthanolamine *base* ne donne aucun précipité sous l'action du réactif de Mayer-Valser. La formation d'un précipité ne s'observe que pour les sels de cette amine : si, à une solution de chlorhydrate de triéthanolamine on ajoute goutte à goutte du réactif de Mayer-Valser on constate, en effet, la formation instantanée d'un louche jaune qui ne tarde pas à cristalliser en fines aiguilles, visibles à l'œil nu, revêtant l'aspect d'un feutrage occupant tout le volume réactionnel. Les sels de triéthanolamine se comportent donc vis-à-vis de ce réactif comme ceux des alcaloïdes à cette différence près que ces derniers ne donnent que très exceptionnellement d'emblée des précipités cristallisés.

(*) A titre de comparaison, voici la formule du réactif de Mayer, selon Ogier et Kohn-Abrest (3) :



La formule de ce réactif donnée par G. Denigès (4) comporte 60 g. de IK au lieu de 48,8.

*Influence des acides et des bases sur la précipitation
de l'iodomercurate de triéthanolamine.*

C'est en milieu neutre ou faiblement acide que la précipitation est la plus rapide et la plus intense comme le montre le tableau I :

TABLERAU I.

Acides et bases employés	Volumes, en cm ³ , des solutions ci-contre, ajoutés à 2 cm ³ de solution de N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃ . ClH 0,5 N; les volumes réactionnels sont amenés à 6 cm ³ avec de l'eau distillée avant l'addition du réactif de Mayer-Valser (2 cm ³).					
	0	0,5	1,0	3,0	3,0	4,0
ClH N	Précipité instantané cristallin	Précipité instantané cristallin	Précipité cristallin presque instantané	Précipité cristallin lent	Précipité cristallin lent	Précipité cristallin très lent
N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃ N	d°	d°	Précipité cristallin lent	Crist. lente	Crist. très lente	Crist. très lente
HONa N	d°	Précipité crist. lent.	Louche rougeâtre	Louche rougeâtre	Très léger louche rougeâtre	Rien

L'*acidité chlorhydrique* ne semble inhiber la précipitation qu'à très forte concentration. La *triéthanolamine* ralentit la précipitation qu'elle inhibe aux fortes doses. La *soude* décompose le réactif iodo-mercurique avec formation transitoire de I₂Hg (louche rougeâtre observé dans les expériences rapportées ci-dessus) et empêche la précipitation même à très faible concentration. En réalité, elle n'est dans ces conditions qu'extrêmement retardée car elle se produit au bout de quelques jours.

e) *Sensibilité de la précipitation de l'iodomercurate.* — En vue d'applications analytiques éventuelles, j'ai également étudié la sensibilité de la précipitation de la triéthanolamine sous forme d'iodomercurate.

La concentration au-dessous de laquelle l'iodomercurate ne précipite plus a été déterminée en additionnant 1 cm³ de solution de chlorhydrate de triéthanolamine, à des titres divers, de la quantité suffisante de réactif de Mayer-Valser. Le tableau suivant montre que cette concentration limite correspond sensiblement à 0,03 N.

TABLERAU II.

Solution de chlorhydrate de triéthanolamine	0,1 N	0,05 N	0,0375 N	0,025 N
Réactif de Mayer-Valser en cm ³	0,25	0,50	0,75	0,75
Résultats	Précipité instantané	Précipité instantané	Précipité floconneux en moins de 5'	Hydrolyse formation de I ₂ Hg

En opérant sur lamelle, l'expérience indique qu'une goutte de 0,05 cm³ contenant 0,1 mg. de chlorhydrate de triéthanolamine donne encore avec 0,01 cm³ de réactif de Mayer-Valser un précipité cristallisé, en un laps de temps n'excédant pas 30'. Le précipité

apparaît plus tôt si l'on amorce la cristallisation en décrivant sur la lamelle, à l'intérieur de la goutte, des stries concentriques à l'aide d'une fine baguette de verre.

Préparation.

Bien que l'iodomercurate de triéthanolamine se produise instantanément cristallisé par simple mélange du réactif générateur et de la solution de l'amine, j'ai essayé de l'obtenir en plus gros cristaux, ou sous une autre forme, en suivant les indications de M. François et L.-G. Blanc (5) relatives à la préparation des iodo-mercures d'alcaloïdes cristallisés. La technique consiste simplement à effectuer la préparation en milieu chlorhydrique et à chaud; la formation et la cristallisation des produits s'observent au cours du refroidissement consécutif extrêmement lent.

La liqueur obtenue en dissolvant 5 g. de chlorhydrate de triéthanolamine dans 200 cm³ d'eau distillée est portée au B.-M. bouillant pendant 20 minutes puis versée, en agitant, dans 200 cm³ de réactif de Mayer-Valser chauffé au préalable de la même manière. Le mélange limpide est introduit aussitôt dans une caisse isolante où il est abandonné durant 36 heures. Au bout de ce temps, la liqueur est remplie d'un feutrage très serré d'iodomercurate jaune, cristallisé en aiguilles, mesurant 10 à 15 mm. de long sur 0,5 mm. de diamètre (figure ci-contre). Ces cristaux sont donc, comme



Cristaux d'iodomercurate de triéthanolamine.

prévu, plus volumineux que ceux obtenus à la température du laboratoire, mais ils ne semblent pas présenter de différences notables par rapport à ces derniers. Ils sont recueillis sur Büchner et essorés soigneusement, puis abandonnés, d'abord à l'air libre pendant 8 jours, puis pendant 24 heures sur potasse pour éliminer non seulement l'eau mais surtout ClH ou IH. On recueille ainsi 9 g. environ de cristaux secs.

Propriétés.

Chauffé, l'iodomercurate de triéthanolamine se décompose assez rapidement. Le point de fusion instantané, au bloc Maqenne est 90°. Au-dessus de cette température, il y a dissociation et formation d'amalgame à la surface du bloc. On ne peut donc songer à dessécher le produit à l'étuve à haute température. En fait conservé plusieurs jours dans le vide sulfurique on n'observe pas de variation de poids. Il cristallise donc très vraisemblablement anhydre.

Les alcalis le décomposent avec formation d'oxydes de mercure. Les acides l'hydrolysent en libérant dans un premier temps I₂Hg. Voici, d'ailleurs, les résultats de différents essais de solubilisation.

Eau distillée : hydrolyse très rapide; les cristaux rougissent par libération de I₂Hg en gardant très longtemps leur forme. Inversement en milieu anhydre, le produit est d'une stabilité remarquable. Un échantillon conservé en tube bouché au liège depuis 6 ans ne présente aucune trace d'altération; sa composition centésimale est exactement la même actuellement que celle du produit fraîchement préparé.

Ethanol : solubilisation instantanée sans décomposition; par évaporation l'iodomercurate cristallise.

Propanone : solubilisation instantanée sans décomposition; par évaporation l'iodomercurate cristallise.

Glycérol : lente hydrolyse avec rougissement, accentuée par la lumière.

Ether éthylique : insoluble.

Benzène : insoluble.

Toluène : insoluble.

Xylène : insoluble.

SO₄H₂ à 5 0/0 : hydrolyse; formation de I₂Hg intense.

ClH à 5 0/0 : hydrolyse; formation de I₂Hg intense, plus lente.

NH₃ et *HONa* à 5 0/0 : décomposition avec formation d'oxyde de Hg et finalement libération de Hg.

SO₄Na₂ à 10 0/0 : hydrolyse lente.

IK à 10 0/0 : grande solubilité :

Réactif de Mayer-Valser : Soluble dans un grand excès.

L'alcool, seul ou associé à l'éther éthylique paraît être le meilleur solvant de l'iodomercurate de triéthanolamine. Le mélange alcool, éther, à P. E. l'abandonne en fines houppettes de cristaux visibles à l'œil nu.

A noter que l'insolubilité dans les carbures aromatiques a été

mise à profit pour le montage des cristaux pour l'examen microscopique qui a été réalisé dans l'huile de vaseline.

Analyse.

On a déterminé la teneur de l'iodomercurate isolé en *Azote*, *Mercure* et *Iode*.

Azote. — Cet élément a été dosé sur des prises d'essai de 100 à 200 mg. par kjeldhalisation en présence d'oxalate de K selon Denigès. L'ammoniac formé a été titré acidimétriquement après déplacement par la soude en présence de $S_2O_3Na_2$ pour libérer NH_3 des combinaisons contractées avec le Hg, et entraînement par la vapeur d'eau à l'appareil de Parnas et Wagner.

Mercure et Iode. — Ces éléments ont été déterminés d'après les données de M. François et L.-G. Blanc sur l'analyse des iodomercurates d'alcaloïdes qui consistent dans le traitement de la prise d'essai d'iodomercurate par une solution de sulfure de sodium. Le mercure est séparé sous forme de sulfure qui est recueilli et pesé avec les précautions d'usage. L'iode du complexe, passé dans le filtrat à l'état de INa est ensuite dosé pondéralement sous forme de IAg .

On a également employé, en ce qui concerne le mercure, la méthode de Votocek et Kasperek (7) en suivant les indications de Ionesco-Matiu (8) et ses collaborateurs qui ont précisément appliqué cette méthode au dosage du mercure dans les iodomercurates d'alcaloïdes. La substance est minéralisée par chauffage en milieu sulfonitrique. L'iode est ainsi éliminé, le champ de la réaction devant être exempt d'halogènes. Le mercure, transformé au cours de cette opération en sel oxygéné mercurique, est amené à l'état monovalent par addition de $ClNa$ en solution titrée, en présence de nitroprussiate de sodium comme indicateur. Ces deux méthodes très précises, ont été appliquées à des prises d'essai de 250 à 500 mg.

La recherche du chlore a été négative. L'iode est donc le seul halogène contenu dans l'iodomercurate de triéthanolamine.

Trouvé : N 1,18; Hg 33,25; I 53,60.

Ces résultats étant acquis, j'ai cherché, en vue d'assigner une formule à l'iodomercurate analysé, si cette substance ne pouvait être assimilée à l'un des 4 types d'iodomercurates d'alcaloïdes décrits par M. François et L.-G. Blanc (6). Voici, groupés dans ce but, les teneurs respectives en N, Hg et I des 4 types d'iodomercurates de triéthanolamine calculées par analogie avec ceux des alcaloïdes.

Type	Iodomercurates de triéthanolamine selon les 4 types de François et Blanc	P. M. calculé	N	Hg	I
I	$I_2Hg.N(CH_2.CH_2OH)_2.IH$	731	1,91	27,3	52,1
II	$I_2Hg[N(CH_2.CH_2OH)_3.IH]_2$	1008	2,77	19,84	50,39
III	$[I_2Hg]_2N(CH_2.CH_2OH)_3.IH$	1185	1,18	33,75	53,58
IV	$[I_2Hg]_2[N(CH_2.CH_2OH)_2.IH]_2$	1916	1,46	31,33	53,02

Cette comparaison montre qu'on peut, en toute exactitude, attribuer la formule correspondant au type III à l'iodomercurate de triéthanolamino obtenu cristallisé par simple addition de réactif de Mayer-Valser à une solution de chlorhydrate de triéthanolamine.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) FLORENTIN D. et RUIX M^{me} I., *Ann. Fais. et Fr.*, 1936, n° 323, 197.
- (2) VALSER, cité par OGIER et KOHN-ARREST.
- (3) OGIER J. et KOHN-ARREST. *Traité de Chimie toxicologique*. G. Doin éditeur, Paris, 1930.
- (4) DENIGÈS G. *Précis de chimie Analytique*. Maloine éditeur, Paris 1930.
- (5) FRANÇOIS M. et BLANC L.-G. *Bull. Soc. Chim.*, 1922, 31, 1208.
- (6) FRANÇOIS M. et BLANC L.-G. *Bull. Soc. Chim.*, 1922, 31, 1304.
- (7) VOTOCEK E. KASPAREK L., *Bull. Soc. Chim.*, 1923, 33, 110.
- (8) IONESCO-MATIU, *J. Pharm. et Chim.*, 1926, 4, 533.

N° 197. — Contribution à l'étude du nickel de Raney.

(Premier mémoire);

par J. BOUGAULT, E. CATTELAINE et P. CHABRIER.

(24.9.1938.)

Les auteurs indiquent que le nickel de Raney, contrairement à ce qui est actuellement admis, n'est pas exclusivement du nickel à l'état pulvérulent, mais qu'il renferme une forte quantité d'hydrogène combiné.

Ils montrent que ce réactif n'est pas seulement un catalyseur d'hydrogénation, mais qu'il est capable de produire des réactions très variées, pouvant être, suivant les cas, réducteur, oxydant, oxydo-réducteur ou agent d'isomérisation.

C'est en 1927 que le chimiste américain Raney (1) a décrit la préparation du nickel actif qui porte son nom. Introduit en France en 1935 par M. Delépine et A. Horeau (2), il est actuellement utilisé par de nombreux expérimentateurs comme catalyseur d'hydrogénation.

En exposant nos recherches sur cette question, nous nous proposons accessoirement de mettre en relief les différents modes d'action de ce curieux agent de réaction.

PRÉPARATION DU NICKEL DE RANEY.

Nous avons utilisé, dans tous nos essais, un nickel préparé extemporanément à partir de l'alliage nickel-aluminium à 33 0/0

(1) U. S. Patent 1,628,190, 19 mai 1927. Cf., en outre, L. W. COVERT et H. ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, 54, 4116.

(2) M. DELÉPINE et A. HOREAU, *C. R.*, 1935, 21, 1301.

de nickel. La technique suivante fournit un nickel pulvérulent très actif, exempt d'aluminate de sodium.

Dans un bécher en verre Pyrex de 500 cm³ on introduit 200 cm³ de lessive de soude à 36° Bé, puis, par petites portions, 30 g. d'alliage pulvérisé et passé au tamis d'acier étamé n° 90, en ayant soin d'attendre, avant de faire une nouvelle addition, que les mousses abondantes qui se forment soient retombées. Il est bon de refroidir, surtout au début, afin de modérer l'attaque. L'opération, qui dure environ 30 minutes, doit avoir lieu sous une hotte bien ventilée pour éviter les projections de petites vésicules alcalines entraînées par le dégagement tumultueux d'hydrogène.

Quand la lessive de soude ne réagit plus à froid, on ajoute 100 cm³ environ d'eau distillée pour faciliter la décantation.

Celle-ci étant effectuée on ajoute une nouvelle quantité (50 cm³) de lessive de soude et l'on chauffe au B.-M. bouillant quelques minutes pour parfaire l'attaque de l'alliage. On procède ensuite au lavage, par décantation, du nickel pulvérulent qui s'est rassemblé au fond du récipient et l'on poursuit ces lavages jusqu'à disparition presque totale de la réaction alcaline.

Le nickel humide est versé dans un flacon de 50 cm³ et additionné d'eau afin d'obtenir un volume total de 50 cm³. La suspension ainsi obtenue renferme environ 10 g. de produit actif.

Cette suspension aqueuse, malgré le soin apporté au lavage, est toujours légèrement alcaline, et doit être neutralisée, s'il y a lieu, au moment de l'emploi.

Le nickel ainsi obtenu est très actif; séché, il est très oxydable et très pyrophorique. Il renferme encore de l'alumine, mais cette dernière, contrairement à l'opinion de Chaussin (3) et d'Hilly (4), ne semble pas diminuer l'activité du catalyseur. Il contient, en outre, de notables proportions d'aluminium et de fer, ainsi que des traces de cobalt et de soufre.

COMPOSITION DU NICKEL DE RANEY.

Nous nous proposons de démontrer que le nickel de Raney est formé principalement d'hydrures de nickel (5).

Les hydrogénations réalisées avec cet intermédiaire, l'ont été dans des conditions diverses, mais le plus souvent par action d'un courant d'hydrogène à la pression et à la température ordinaires dans les solutions aqueuses, alcooliques ou étherées du composé à hydrogéner.

Quelques chimistes ont étudié les étapes de l'hydrogénation et ont quelquefois fait la remarque que la quantité de composés hydrogénés dépassait celle qu'on pouvait attendre théoriquement de l'hydrogène apporté de l'extérieur.

(3) C. CHAUSSIN, *Hydrogénation à l'aide du nickel de Raney*, p. 6. *Diplôme d'études supérieures*, Angers, 1934.

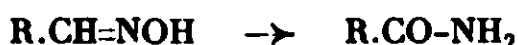
(4) G. HILLY, *Hydrogénation de quelques dérivés furaniques à l'aide du nickel de Raney*, p. 8. *Diplôme d'études supérieures*, Angers, 1936.

(5) Cf. J. BOUGAULT, E. CATTELAÏN et P. CHABRIER, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1938, 5, 220.

Certains se sont bornés à cette remarque, d'autres ont cherché à l'expliquer par des raisons qui ne se sont pas toujours montrées entièrement satisfaisantes.

Nous nous sommes attachés d'abord à un autre côté de la question qui nous a ramenés à celui qui vient d'être exposé, c'est-à-dire à déterminer l'origine de cet excès d'hydrogène.

R. Paul (6) ayant signalé la curieuse propriété que possède le nickel de Raney d'isomériser certaines aldoximes en les transformant en amides :

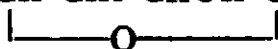


nous nous sommes proposés (tel a été le point de départ du présent travail) de voir si l'acide phényl- α -oxy-crotonique :

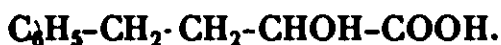


dont les possibilités d'isomérisation sont bien connues, ne serait pas susceptible d'être isomérisé sous l'action du nickel de Raney.

A cet effet, nous avons ajouté ce catalyseur à des solutions d'acide phényl- α -oxycrotonique, soit dans la soude diluée, soit dans une solution de carbonate de sodium, soit dans une solution acidulée par l'acide phosphorique, et, dans ce dernier cas, en milieu suffisamment alcoolique pour maintenir l'acide en solution. Dans les trois cas, après quelques jours, nous avons vu disparaître l'acide phényl- α -oxy-crotonique; les solutions ne donnaient plus, par l'iode, en milieu bicarbonaté, la précipitation caractéristique de lactone iodée $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH-CHi-CHOH-CO}$ (7).



Nous pensions donc que l'isomérisation s'était produite : il n'en était rien. Le produit obtenu dans les trois cas était le composé saturé correspondant, l'acide phényl- α -oxybutyrique :



Il y avait donc eu hydrogénation *sans apport d'hydrogène extérieur*. Il devenait évident que l'hydrogène ne pouvait venir que du nickel où il devait être contenu à l'état occlus ou combiné.

Il est curieux qu'on ne se soit pas préoccupé de la composition de ce nickel de Raney et qu'on ait admis d'emblée que ce catalyseur était simplement constitué par du métal très finement divisé.

En fait, le nickel de Raney serait un hydrure de nickel voisin de Ni_2H , ou, tout au moins, contient une très forte proportion d'hydrogène combiné,

Il est facile de le montrer et de mesurer l'hydrogène dégagé sous l'action de la chaleur, en utilisant l'appareil représenté ci-dessous (fig. 1).

On introduit dans le tube à deux branches A, en verre Pyrex, d'une capacité de 35 cm³, par l'intermédiaire de la tubulure B et à

(6) R. PAUL, *C. R.*, 1937, 204, 363.

(7) J. BOUGAULT, *Ann. Chim.* (8), 1908, 15, 296.

l'aide d'une pipette à large conduit d'écoulement, une quantité de nickel de Raney, mis en suspension dans l'eau, comprise entre 0,300 g. et 1 g. On relie la tubulure C, à l'aide d'un tube de caoutchouc à vide à l'extrémité du tube D la plus voisine de la partie

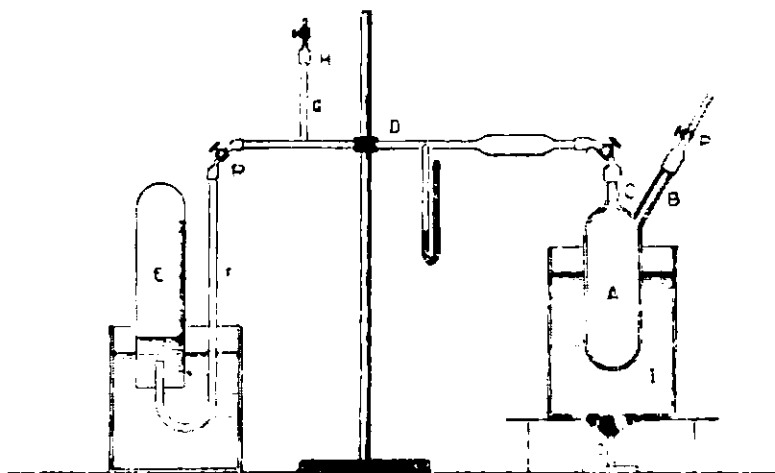


Fig. 1.

évasée, l'autre extrémité communiquant avec une éprouvette à gaz E (graduée en dixièmes de centimètres cube) de 250 cm³ de capacité par l'intermédiaire d'un tube recourbé F; un tube latéral G, muni d'un robinet H, est mis en communication avec une pompe de Gæde.

Les pinces de Mohr *p* et *p'* étant bloquées et le robinet H ouvert, on fait le vide dans l'appareil, le départ de l'air étant contrôlé à l'aide du manomètre relié au tube D. On ferme le robinet H et l'on chauffe lentement vers 250° le bain d'huile I dans lequel plonge le tube à deux branches. L'eau accompagnant le nickel de Raney distille progressivement et vient se condenser dans la partie évasée du tube D. Après départ de l'eau, on constate que la pression à l'intérieur de l'appareil augmente progressivement jusqu'à ce qu'elle soit devenue normale, ce que l'on constate en ouvrant avec précaution la pince *p'*. On recueille alors dans l'éprouvette le gaz qui se dégage et qui est exclusivement constitué par de l'hydrogène. Le dégagement gazeux commence vers 100° et se termine vers 250°.

On ferme la pince *P'* et on laisse refroidir l'appareil. Le volume d'hydrogène dégagé est la somme de celui recueilli dans l'éprouvette et de celui qui reste dans l'appareil et qu'on connaît par une détermination préalable du volume de l'appareil.

On détermine ensuite le poids du nickel de Raney sur lequel on a opéré, en dissolvant le résidu de la pyrogénéation dans l'acide chlorhydrique dilué et pratiquant le dosage du nickel par la méthode à la diméthylglyoxime.

On trouve ainsi qu'un gramme de nickel de Raney fraîchement préparé dégage, dans les conditions ci-dessus, environ 140 cm³ d'hydrogène.

Notons que si, après la déshydrogénation du nickel de Raney par chauffage dans le vide, on introduit, dans l'appareil, de l'air,

ou mieux de l'oxygène, le nickel s'échauffe plus ou moins fortement suivant la rapidité de l'apport d'oxygène. Mais cette oxydation demeure sélective, car le nickel ainsi oxydé, traité par l'acide chlorhydrique, même après plusieurs heures de contact avec l'air, dégage encore de l'hydrogène, ce qui prouve qu'une partie du nickel a échappé à l'oxydation, et que, selon toute vraisemblance, la poudre qui constitue le nickel de Raney n'est pas homogène.

Observons encore que le nickel de Raney, privé d'hydrogène par chauffage, puis oxydé spontanément par l'air, ne se dissout pas complètement dans l'acide chlorhydrique; il reste une petite quantité d'une poudre blanche (0,30 à 0,50 0/0) qui est un silicate d'aluminium mêlé de petits grains noirâtres dont nous n'avons pas précisé la nature (peut-être du silicium graphitique ?) La présence des impuretés, silice et alumine, avait déjà été signalée par divers auteurs; la combinaison qu'elles forment, dans les conditions exposées plus haut, est remarquable par sa grande résistance aux acides forts et aux alcalis, même à la température de 100°.

CONSERVATION DU NICKEL DE RANEY. — *Action de l'oxygène.*

On observe que le nickel de Raney perd, en vieillissant, une partie de son activité catalytique. Nous avons pensé qu'il s'agissait d'une oxydation lente, ce qui nous a conduit à étudier, d'une façon systématique, l'action de l'oxygène, en fonction du temps, sur ce catalyseur.

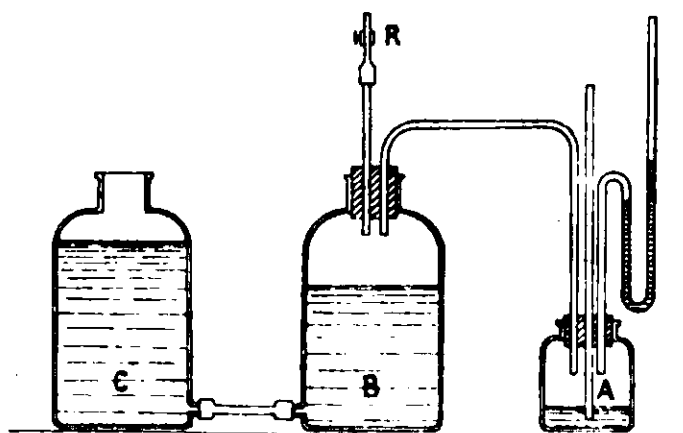


Fig. 2.

L'appareil utilisé (*fig. 2*) est constitué par un flacon A, à large ouverture, de 250 cm³ fermé par un bouchon à trois trous; un tube coudé sert à l'arrivée du courant d'oxygène; un tube droit, de large diamètre intérieur, plongeant jusqu'au fond du vase, permet d'effectuer les prises d'essais du nickel de Raney au cours de l'oxydation; un tube manométrique sert au contrôle de la pression existant à l'intérieur de l'appareil. Le gazomètre B et le dispositif régulateur C sont constitués par deux flacons de 5 litres dont les tubulures inférieures sont réunies par un tuyau de caoutchouc. Le gazomètre est fermé par un bouchon à deux trous laissant passer l'un le tube

d'arrivée du courant gazeux, l'autre le tube de sortie amenant l'oxygène dans le flacon A.

Le gazomètre étant rempli d'eau, on fait arriver par le robinet R le courant d'oxygène; dès que le liquide est complètement refoulé dans le flacon C on ferme le robinet; la pression P, produite par la différence de niveau des deux liquides, assure un courant régulier d'oxygène allant du gazomètre au flacon A à l'intérieur duquel on a préalablement introduit 20 g. de nickel de Raney en suspension dans environ 100 cm³ d'eau. L'oxydation a été poursuivie à la température ordinaire pendant 30 jours. Des prises d'essais du catalyseur ont été effectuées en grand nombre, à des intervalles de temps arbitrairement fixés, et utilisées pour le dosage de l'hydrogène total et de l'hydrogène combiné.

a) *Dosage de l'hydrogène total.*

Ce dosage a été effectué à l'aide de l'appareil suivant (fig. 3), la

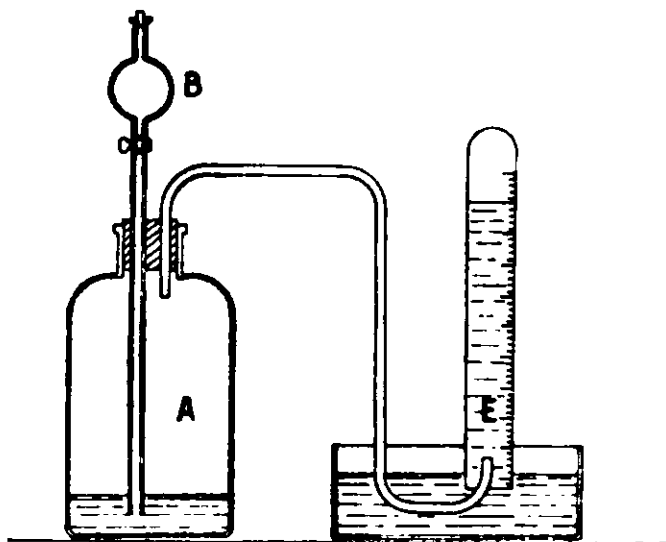


Fig. 3.

prise d'essai du catalyseur, placée dans la fiole A, étant attaquée par un excès d'acide chlorhydrique concentré versée au moyen de l'entonnoir à robinet B. Le volume du gaz dégagé dans l'éprouvette C a été mesuré sur la cuve à eau. Le nickel transformé en chlorure a été dosé à l'état nickeldiméthylglyoxime. Le volume d'hydrogène dégagé a été rapporté à 1 g. de nickel.

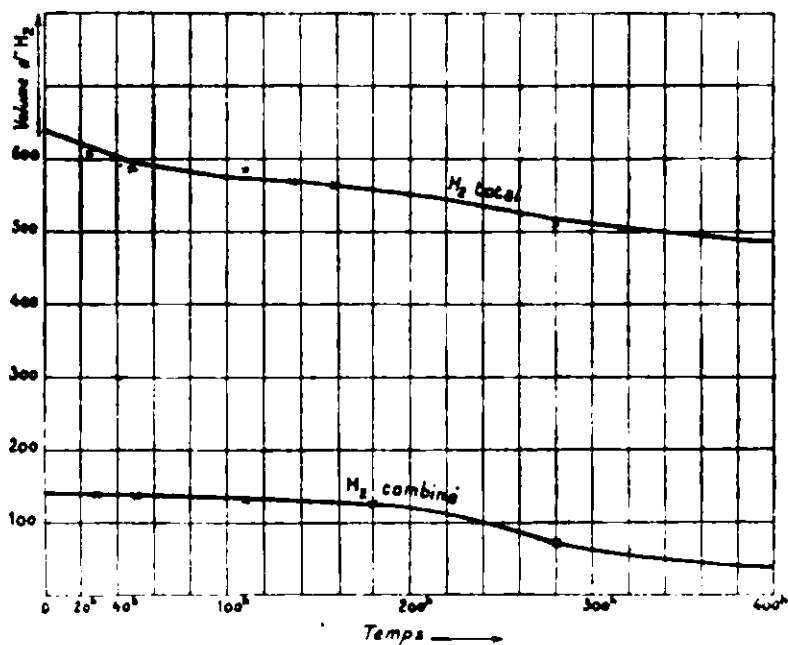
b) *Dosage de l'hydrogène combiné.*

On a utilisé le même appareil que celui qui a été employé pour le dosage de l'hydrogène provenant de la décomposition des hydrures de nickel (fig. 1). Comme précédemment, le nickel a été dosé à l'état de nickeldiméthylglyoxime et le volume d'hydrogène dégagé rapporté à 1 g. de nickel.

Les chiffres obtenus ont été réunis dans le tableau suivant :

Temps (en heures)	H ₂ total			H ₂ combiné		
	Teneur en Ni de la prise d'essai (en mg.)	Volume de H ₂ mesuré (en cm ₃)	Volume de H ₂ rapporté à 1 g. de Ni (en cm ³)	Teneur en Ni de la prise d'essai (en mg.)	Volume de H ₂ mesuré (en cm ³)	Volume de H ₂ rapporté à 1 g. de Ni (en cm ³)
0	477	297	630	548	74	135
20	316	192	607	1120	155	137
48	627	375	595	605	84	137
110	450	260	580	889	113	127
136	487	277	568	479	64	131
160	223	125	560	820	101	123
240	779	308	510	779	57	72
400	442	220	487	844	39	46

Les courbes suivantes ont été dressées d'après les résultats précédents ; les temps sont représentés en abscisses, et les volumes d'hydrogène dégagé en ordonnées.



Courbes.

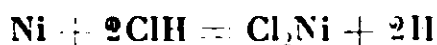
L'examen des deux courbes montre avec évidence que :

1° La quantité d'hydrogène existant sous forme d'hydrures diminue progressivement. Cette disparition s'effectuant sans que l'on observe de dégagement gazeux, on peut admettre que l'hydrogène des hydrures se combine directement à l'oxygène avec formation d'eau.

2° La quantité d'hydrogène total diminue elle-même progressivement à mesure que se poursuit l'oxydation. La déshydrogénation du nickel est donc suivie de son oxydation.

3° Le nickel de Raney peut être, pratiquement, utilisé assez longtemps après sa préparation.

Le calcul montre que la quantité d'hydrogène total mesuré excède la quantité théorique prévue en additionnant l'hydrogène combiné à l'état d'hydrures et l'hydrogène résultant de la réaction de l'acide sur le métal d'après l'équation :



Les métaux étrangers, notamment l'aluminium et le fer, qui existent en proportions notables dans le nickel, fournissent une partie de cet hydrogène, l'autre correspondant vraisemblablement à l'hydrogène occlus éliminé lorsqu'on fait le vide dans l'appareil (fig. 1) et qu'on ne peut mesurer.

ACTION DU MERCURE SUR LE NICKEL DE RANEY.

J. Aubry (8) a montré que le nickel de Raney se combine aisément au mercure en donnant un amalgame solide pouvant contenir 3 0/0 de nickel. Il oppose ce fait à l'absence de réaction, avec le mercure, du nickel réduit par l'hydrogène.

Nous avons constaté, comme cet auteur, la facile amalgamation du nickel de Raney ; il se produit en même temps un léger dégagement d'hydrogène qui n'atteint guère que le cinquième de celui que peut dégager le catalyseur sous l'action de la chaleur.

L'amalgame obtenu doit donc être considéré comme un composé triple de mercure, nickel et hydrogène. Si on a eu soin de le préparer en l'absence de tout oxygène, on peut, en le chauffant à 280°, dégager l'hydrogène combiné. Toutefois, le volume recueilli est légèrement inférieur à celui qu'on pourrait prévoir d'après la quantité de nickel mis en œuvre. Ce déficit est peut être dû à la réduction de traces d'oxyde souillant le mercure.

On observe, en outre, lorsque l'hydrogène a été chassé, la séparation du nickel et du mercure, conformément à ce que l'on sait du peu d'affinité de ces deux métaux.

Dans la note de J. Aubry rappelée plus haut, ce savant a fait une remarque qui mérite d'être retenue et qui s'éclaire à la faveur des faits signalés ci-dessus. Il dit que le nickel de Raney se comporte exactement (au point de vue de son action sur le mercure comme le nickel hydrogéné cathodiquement et se différencie, au contraire, du nickel obtenu par la méthode de Sabatier.

On peut déjà en conclure, avec une grande probabilité, que le nickel hydrogéné cathodiquement doit être un hydrure de nickel.

LE NICKEL DE RANEY, CATALYSEUR D'OXYDATION.

1° Transformation de l'ion hypophosphoreux en ion phosphoreux :

L'un de nous (9), en 1909, a reconnu que l'hydrure de cuivre H_2Cu_2 [hydrure de Wurtz (10)], préparé par réduction, à chaud, du sulfate cuivrique par l'hypophosphite de sodium en solution sulfurique, possède la curieuse propriété, en présence d'ion hypophosphoreux, de catalyser, à l'ébullition, la décomposition de l'eau en ses éléments : l'oxygène transforme l'ion hypophosphoreux en ions phosphoreux et l'hydrogène se dégage.

(8) J. AUBRY, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, 4, 1974.

(9) J. BOUGAULT, *C. R.*, 1909, 148, 415.

(10) A. WURTZ, *C. R.*, 1844, 18, 702 et *Ann. Chim. Phys.* (3), 1844, 11, 251.

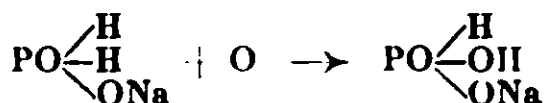
Cette expérience nous a donné l'idée de tenter la même réaction avec l'hydrure de nickel.

Principe.

Si, dans la solution acide ou mieux alcaline d'hypophosphite de sodium, on introduit du nickel de Raney, on observe que ce dernier provoque, à froid et immédiatement, un vif dégagement d'hydrogène, sans doute par catalyse de l'eau, comme avec l'hydrure de cuivre :



L'oxygène se fixe sur l'hypophosphite de sodium en le transformant quantitativement en phosphite monosodique suivant l'équation :



Cette réaction présente cette particularité remarquable d'être une réaction oxydante produite par un catalyseur d'hydrogénation; *la fonction du catalyseur nous apparaît donc ici comme une propriété relative et dépendant des affinités chimiques des corps en présence.*

L'activité du catalyseur est considérable. Nous pensions pouvoir mesurer l'activité catalytique du nickel de Raney en faisant agir sur 0,500 g. environ de ce catalyseur une quantité d'hypophosphite de sodium telle qu'une nouvelle addition ne produise plus de dégagement gazeux. Or, nous avons provoqué la transformation de 35 g. d'hypophosphite de sodium en phosphite monosodique avec libération de près de 9 litres d'hydrogène environ sans que le catalyseur ait manifesté de fatigue visible. Le caractère catalytique de la réaction est donc des plus net.

Etude de la Réaction.

Le calcul montre que le volume d'oxygène nécessaire pour oxyder un gramme d'hypophosphite de sodium anhydre (P. M. = 88) à l'état de phosphite monosodique est égal à $\frac{11,16}{88}$ soit 127 cm³ et que l'acidité libérée correspond à $\frac{1000}{88}$ soit 11,3 cm³ d'une solution acide normale.

Les expériences suivantes ont été réalisées en vue de vérifier les chiffres prévus par la théorie et de démontrer qu'il s'agit bien d'une transformation quantitative de l'hypophosphite de sodium en phosphite monosodique, sans qu'il y ait formation de phosphate.

Dans un ballon A (fig. 3) on introduit successivement une petite quantité d'une suspension aqueuse de nickel de Raney fraîchement préparé et un excès d'une solution de soude normale, puis, à l'aide

d'une ampoule à brome, B, un volume connu v , d'une solution titrée d'hypophosphite de sodium. La réaction est immédiate, et l'hydrogène dégagé est recueilli dans une éprouvette à gaz c. Lorsque la réaction est terminée, on rince l'ampoule avec 10 cm³ d'eau et l'on mesure le volume gazeux V_1 sur la cuve à eau ; le volume d'hydrogène dégagé V_2 est égal à :

$$V_2 = V_1 - (v_1 + 10)$$

Le volume d'oxygène doit donc être égal à $\frac{V_2}{2}$.

On titre alors au moyen d'une solution d'acide sulfurique normal, en présence de phénolphthaléine, l'excès d'alcali qui n'a pas été utilisé pour transformer le phosphite monosodique en phosphite disodique.

Le tableau suivant réunit les résultats expérimentaux obtenus et montre que l'hypophosphite de sodium se transforme bien quantitativement en phosphite monosodique.

Essai	Poids d'hypophosphite de sodium	Quantité de O ₂ fixé (en cm ³)		Cm ³ de HONa N utilisés	Cm ³ de SO ₄ H ₂ N utilisé	Acidité (en cm ³)		Quantité d'hyposulfite correspondant à l'acidité mesurée
		Calculé	Mesuré			Calculée	Mesurée	
1	0,242	31	32	10	7,3	2,75	2,7	0,238
2	0,484	62	64	20	14,5	5,5	5,5	0,484
3	0,726	93	94	20	11,9	8,25	8,20	0,722

Application au dosage des hypophosphites alcalins et alcalino-terreux.

De l'étude précédente il ressort que l'on peut effectuer très exactement le dosage des hypophosphites alcalins et alcalino-terreux à l'aide du nickel de Raney soit par acidimétrie soit par gazométrie. La technique très simple (méthode acidimétrique) à utiliser dans le cas de l'hypophosphite de sodium est la suivante :

a) Technique.

Un volume déterminé v de la solution d'hypophosphite de sodium (renfermant de 0,100 g. à 1 g. de sel) est additionné successivement d'un excès d'une solution de soude n (soit 20 cm³) puis d'une petite quantité de nickel de Raney en suspension aqueuse fraîchement préparé et soigneusement neutralisé (malgré de nombreux lavages le nickel de Raney retient toujours, par adsorption, de très faibles quantités de soude qui communique à l'eau une très légère réaction alcaline). On laisse en contact environ 10 minutes, jusqu'à cessation de tout dégagement gazeux, puis on titre l'excès de soude (il est inutile de séparer le catalyseur par filtration) au moyen d'acide sulfurique n , en présence de phénolphthaléine comme indicateur.

b) *Calcul.*

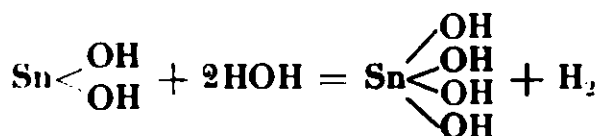
1 cm³ SO₄H₂ *n* correspond à 0,88 g. PO₂H₂Na anhydre. Teneur 0/0 (en vol. et en g), en hypophosphite de sodium anhydre, de la solution analysée :

$$\frac{0,088 \times n \times 100}{v}$$

2° *Transformation de l'anion stanneux en anion stannique :*

Un deuxième exemple de catalyse d'oxydation par décomposition de l'eau est fourni par la transformation des stannites en stannates.

Si, à une solution alcaline de stannite de sodium, on ajoute du nickel de Raney, on observe un abondant dégagement d'hydrogène. On constate, d'autre part, que le stannite de sodium a été intégralement transformé en stannate :



L'hydrogène sulfuré fournit, en effet, dans le filtrat acidulé par l'acide chlorhydrique, un précipité jaune de sulfure stannique S₂Sn.

Le nickel de Raney est sans action sur les solutions de stannate alcalin.

LE NICKEL DE RANEY, CATALYSEUR D'OXYDO-RÉDUCTION.

Il est d'ailleurs possible de mettre en jeu simultanément les propriétés oxydantes et hydrogénantes du catalyseur, ce qui fait encore mieux ressortir l'importance, sur le conditionnement du phénomène, des accepteurs d'oxydation ou de réduction.

Si, en effet, à la solution d'hypophosphite de sodium rendue légèrement alcaline, on ajoute du phénylisocrotonate de sodium C₆H₅-CH=CH-CH₂-CO₂Na, puis du nickel de Raney, on réalise simultanément l'oxydation de l'hypophosphite en phosphite et la réduction de l'acide phénylisocrotonique (p. f. 88°) en acide saturé phénylbutyrique (p. f. 48°) C₆H₅-CH₂-CH₂-CH₂-COOH :



Technique.

Dans un flacon A de 250 cm³ (fig. 3) on a introduit successivement 20 cm³ d'une solution de phénylisocrotonate de sodium correspondant à 4,212 g. d'acide phénylisocrotonique, 50 cm³ d'une solution de soude normale et 1 g. environ de nickel de Raney en suspension dans l'eau. A l'aide d'une ampoule à brome B, on a

fait écouler, par fractions de 5 cm³ et en agitant constamment, 35 cm³ d'une solution d'hypophosphite de sodium à 9 g. 66 0/0, soit 3,38 g. de ce sel. On n'a observé, au début, qu'un très faible dégagement gazeux correspondant sensiblement au volume d'hypophosphite introduit. On a recueilli finalement, dans l'éprouvette graduée C, compte tenu des corrections, 280 cm³ d'hydrogène. On a séparé le nickel de Raney par filtration, on a recueilli le filtrat dans une fiole jaugée de 250 cm³ et l'on a complété jusqu'au trait avec les eaux de lavage. Finalement, on a prélevé 10 cm³ de solution sur lesquels on a déterminé l'alcalinité résiduelle par un titrage à l'aide d'acide sulfurique normal en présence de phénolphthaléine comme indicateur. Il a fallu 5,25 cm³ de liqueur acide, soit $2,25 \times 2,5 = 13,1$ cm³ pour neutraliser l'alcalinité totale.

Dans la liqueur neutralisée l'acide organique a été précipité par addition d'un excès (soit 15 cm³) d'acide sulfurique à 10 0/0 (en vol.). Le précipité, après lavage et dessiccation dans le vide, a été identifié avec l'acide phénylbutyrique (P. F. : 48°).

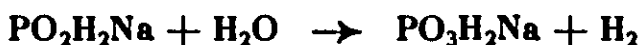
Calculs.

1 molécule-gramme d'acide phénylisocrotonique :



pouvant fixer 22,32 l. d'hydrogène, le calcul montre que 4,212 g. de cet acide sont capables de fixer $\frac{22,32 \times 4,212}{162} = 0,580$ l. de ce gaz.

D'autre part, 1 molécule-gramme d'hypophosphite de sodium PO₂H₂Na (P. M. : 88), pouvant, sous l'action du nickel de Raney, libérer 22,32 l. d'hydrogène et fixer 1000 cm³ de soude normale pour se transformer en phosphite disodique PO₃HNa₂ :



le calcul montre que 3,38 g. d'hypophosphite de sodium libèrent $\frac{22,32 \times 3,38}{88} = 0,857$ l. d'hydrogène et que le phosphite monoso-

dique formé nécessite $\frac{1000 \times 3,38}{88} = 37,5$ cm³ de soude normale pour être transformé en phosphite disodique.

Les résultats expérimentaux obtenus sont absolument conformes à ceux prévus par le calcul, comme le montrent les chiffres réunis dans le tableau :

Cm ³ de soude normale		Volume d'H ₂ libéré (en cm ³)	
Théorie	Trouvés	Théorie	Trouvés
30,4	13,1 37,5	857	580 280
	30,6		860

LE NICKEL DE RANEY, AGENT D'HYDROGÉNATION.

Le nickel de Raney, comme nous l'avons démontré, renferme des quantités appréciables d'hydrogène. Ce dernier est capable de se fixer, au même titre que l'hydrogène extérieur, sur des composés accepteurs. Nous avons pu aussi réaliser un certain nombre d'hydrogénation d'un intérêt d'ailleurs théorique, le nickel de Raney ne renfermant que des quantités assez limitées d'hydrogène.

1° Action sur divers acides éthyléniques :

C'est ainsi que nous avons pu hydrogéner divers acides éthyléniques et les transformer en acides saturés correspondants :

Composé à hydrogéner		Composé hydrogéné	
Dénomination	P. F.	Dénomination	P. F.
1) Acide phénylisocrotonique $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$	88°	Acide phénylbutyrique $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	48°
2) Acide maléique $COOH \cdot CH : CH \cdot COOH$	130°	Acide succinique $COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	185°
3) Acide fumarique $COOH \cdot CH : CH \cdot COOH$	.	d°	
4) Acide crotonique $CH_3 \cdot CH : CH \cdot COOH$	72°	Acide butyrique normal $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	liquide
5) Acide ricinoléique $CH_2 \cdot (CH_2)_7 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$	17°	Acide λ -oxystéarique $CH_2 \cdot (CH_2)_7 \cdot CHOH \cdot (CH_2)_{10} \cdot COOH$	82°
6) Acide cinnamique $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOH$	133°	Acide hydrocinnamique $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	48°,5

2° Action sur le permanganate de potassium :

Si l'on agite vigoureusement un excès de nickel de Raney neutralisé avec une solution aqueuse de permanganate de potassium, on n'observe aucun dégagement gazeux, mais une précipitation quantitative de bioxyde de manganèse sous une forme très divisée, l'oxygène étant utilisé vraisemblablement pour oxyder l'hydrogène combiné et la réaction s'effectuant suivant l'équation classique :



comme le prouvent les déterminations alcalimétriques suivantes :

Essai	$\text{MnO}_4\text{K} \frac{\text{N}}{10}$ (en cm ³)	$\text{SO}_4\text{H}_2 \frac{\text{N}}{10}$ (en cm ³)	
		Calculé	Trouvé
1	50	8,3	8,4
2	80	13,3	13,4
3	100	16,6	16,7

Cette réaction peut être utilisée pour éliminer, après une oxydation permanganique, l'excès de permanganate alcalin, à condition d'opérer en milieu neutre ou alcalin.

LE NICKEL DE RANEY, AGENT D'ISOMÉRIISATION.

Cette propriété spéciale du nickel de Raney a été mise en évidence par Paul (11), qui a montré que les aldoximes étaient susceptibles de se transformer tautomériquement en amides par simple contact avec du nickel de Raney et à froid. Nous le rappelons pour compléter l'énumération des modes d'action de ce très intéressant réactif.

Conclusions.

1° Le nickel de Raney est un hydrure, ou tout au moins contient un ou des hydrures de nickel. Il est, par là, susceptible d'hydrogéner une foule de composés organiques, sans apport d'hydrogène extérieur.

2° En s'alliant au mercure, le nickel de Raney fournit un amalgame qui doit être considéré comme un composé triple de mercure, de nickel et d'hydrogène.

3° Le nickel de Raney n'est pas seulement un catalyseur d'hydrogénation. Il peut être, suivant les cas, réducteur, oxydant, oxydo-réducteur ou agent d'isomérisation.

(Faculté de Pharmacie de Paris,
Laboratoire de Chimie analytique.)

**N° 198. — Sur un nouveau carbonate de nickel-II-ammine;
par Marcelle GRANDPERRIN.**

(28.10.1938.)

Laissant incidemment du nickel Raney en contact avec une solution hydroalcoolique saturée d'ammoniac, nous avons observé qu'au bout de quelques jours le liquide présentait une coloration violette tandis que le nickel disparaissait peu à peu. Plus tard, se séparaient spontanément de beaux cristaux d'un violet intense, constitués par des prismes allongés.

Ces cristaux sont très instables; exposés à l'air, ils perdent partiellement de l'ammoniac; leur teinte vire au bleu, puis au vert lumière; leur isolement demande par suite certaines précautions et il doit être conduit en atmosphère d'ammoniac; c'est également dans une atmosphère d'ammoniac qu'on peut les conserver sans altération en tube scellé.

Humectés d'acide chlorhydrique, ces cristaux font effervescence: le gaz dégagé trouble l'eau de baryte; par calcination ils laissent un résidu noir constitué par de l'oxyde de nickel NiO.

On peut donc admettre que les cristaux violets séparés spontanément représentent un carbonate de nickel-ammine dont la composition a été donnée par les analyses suivantes:

(11) R. PAUL, *Loc. cit.*

- I. Substance : 0,8710 g.; Ni = 0,1290 g.; NH₃ = 0,2167 g.
 Ni 0/0 = 19,22; NH₃ 0/0 = 32,29.
- II. Substance : 0,1976 g.; Ni = 0,0392 g.; NH₃ = 0,0626 g.
 Ni 0/0 = 19,89; NH₃ 0/0 = 31,70.
- III. Substance : 0,2010 g.; CO₂ = 0,0335 g.; CO₂ 0/0 = 16,66
 OH₂ par différence = 28,07 0/0
- Calculé pour CO₃Ni 3NH₃ 4.OH₂ : Ni 0/0 = 21,29; NH₃ 0/0 = 30,83;
 CO₂ 0/0 = 15,95; OH₂ = 26,15.
- (Ces analyses ne sont pas précises à causa de l'instabilité du sel.)

Le sel vert, terme ultime de la dissociation à la température et à la pression ordinaires, ne perd rien à 45°, pendant quelques jours. L'analyse fournit les résultats suivants :

Substance = 0,6247 g. NiO = 0,3167 g. Ni 0/0 = 39,8
 Calculé pour 2 CO₃Ni 3NH₃ : Ni = 40,70

Le sel vert doit donc correspondre à la formule 2 CO₃Ni.3NH₃. Il a été précédemment décrit par Clark (1) qui l'a obtenu à partir de CO₃Ni et NH₃.

Le départ d'ammoniac se poursuit à l'étuve à 100° et on obtient un autre composé, d'un vert plus éteint que le précédent et correspondant vraisemblablement à la formule 2 CO₃NiNH₃ :

Substance : 0,5481; NiO = 0,3163 g. Ni 0/0 = 45,37;
 Calculé pour 2 CO₃NiNH₃ : Ni 0/0 = 46,15.

La préparation de ces complexes peut être réalisée à partir du carbonate de nickel. Le sel est mis en suspension dans l'ammoniac et on y fait passer un courant de gaz ammoniac. Le liquide se colore peu à peu en bleu, puis en violet de plus en plus intense.

Après filtration pour séparer le carbonate de nickel non entré en réaction, l'addition d'acétone au filtrat amène la précipitation du sel violet. On le lave par décantation à l'acétone et le dessèche par un courant de gaz ammoniac.

Ces recherches sont poursuivies pour préciser la composition des complexes intermédiaires et leur analogie avec les cupri-ammines et cobalt-ammines correspondantes.

(Laboratoire de Chimie Organique,
 Faculté de Pharmacie de Paris.)

(1) CLARK, *Amer. J. Sci. (Sill)* [5], 1924, 7, 1.

BIBLIOGRAPHIE

Tableaux des réactifs pour l'analyse minérale. Premier Rapport de la Commission internationale des Réactions et Réactifs analytiques nouveaux de l'Union Internationale de Chimie. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft M. B. H. 1938. Dépôt en France : Centre de Documentation chimique, 28, St. Dominique, Paris. 1 vol. 410 p. 31 R. M.

Cet ouvrage rédigé en trois langues : anglais, allemand et français, sera particulièrement apprécié des analystes.

Il offre sous une forme très concise, mais très claire, la liste des réactifs utilisés en analyse minérale, leur formule, le type de la réaction (précipitation, réaction colorée, réaction catalytique, réactions diverses) et son mode d'exécution, la sensibilité et les perturbations qui peuvent se produire.

La Commission a tenu à signaler les réactifs qu'elle a jugés les plus intéressants et à indiquer leur valeur en distinguant ceux qui sont *spécifiques*, c'est-à-dire ceux qui dans certaines conditions d'essai sont absolument sans équivoque pour une substance et les ceux qui ne sont que *sélectifs* et ne permettent qu'un choix plus ou moins limité.

Pour chaque réactif des instructions bibliographiques nécessaires sont données pour que le chercheur puisse se reporter aux mémoires originaux et compléter des indications qu'il a été impossible de fournir par suite de la disposition en tableaux de cet ouvrage. En particulier l'influence des autres éléments n'a pas pu être donnée, cela est regrettable mais comme il est signalé dans l'avant-propos ces renseignements auraient été beaucoup trop incomplets, les membres de la Commission ayant dû souvent se limiter à consulter les extraits de certains mémoires et non les originaux.

La Commission insiste sur le fait que les données rassemblées ont un caractère subjectif et ne peuvent pas être considérées comme définitives. La Commission se propose de développer dans le futur ses tableaux, de leur adjoindre des compléments et prie tous ceux qui s'intéressent à la Chimie Analytique de lui faire toutes les suggestions qui pourront améliorer cet ouvrage. C'est une méthode excellente qui permettra dans l'avenir de fournir aux analystes un instrument de travail extrêmement utile et dont la forme actuelle est déjà une réussite.

G. C.

Les vitamines et les hormones; Rapports et discussion du 6^e Conseil de l'Institut Solvay. 1 vol., in-8° (25-16), 484 p., 1938, 120 francs. — Edit. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands Augustins, Paris (VI^e).

Pour signaler l'importance et l'intérêt de cet ouvrage au double point de vue de la recherche et de l'enseignement, il suffit de reproduire ci-après la liste des remarquables rapports examinés au cours de cette réunion, et les noms des éminents spécialistes qui

les rédigèrent et en discutèrent. Le volume est bien présenté; certains rapports contiennent une abondante bibliographie sélectionnée.

Importance de traces d'éléments dans les processus biologiques (G. Bertrand). Rapport général sur les vitamines (P. Karrer). Propriétés physiologiques et thérapeutiques des vitamines (A. Szent-Györgyi). Vitamine antirachitique (A. Windaus). Vitamine du type caroténoïde (H. von Euler). Vitamine B₁ (A. Windaus). Vitamine B₂ ou lactoflavine (H. von Euler). Chimie de l'acide ascorbique et de ses analogues (W. N. Haworth).

Rapport général sur les hormones (L. Ruzicka). Biologie des hormones sexuelles (E. Laqueur). Hormones végétales (E. Kögl). Hormones artificielles (E. C. Dodds). R. D.

Lehrbuch der Pharmakologie, Toxikologie und Arzneiverordnung; E. STARKENSTEIN, 1 vol., in-8°, XI + 758 p., 40 fig., Franz Deuticke, édit., Leipzig et Vienne. 1938, br. 20 rmk.

Ce traité de pharmacologie et de toxicologie, est divisé en deux parties: la première consacrée à la pharmacologie générale et la seconde à la pharmacologie spéciale. Sous cette dernière rubrique l'auteur traite des diverses fonctions de l'organisme; après avoir décrit succinctement chaque fonction, il indique les troubles que peuvent manifester les divers organes dont elle dépend, puis l'action curative ou toxique des divers produits chimiques sur ces organes et sur leur fonctionnement. La posologie de chaque médicament et les divers noms de déposés sous lesquels on les trouve dans le commerce sont indiqués.

Libéré intentionnellement de toutes références bibliographiques, ce traité, surtout destiné aux étudiants, qui y trouveront les bases de la pharmacologie, constituera également un ouvrage documentaire intéressant pour les médecins.

Potentiométrie; A. JOUNIAUX (Actualités scientifiques et industrielles 460. Exposés de chimie analytique, III). 1 vol. 17 × 25, 41 p., 27 fig., Hermann et Cie, édit., Paris, 1937, br. 10 francs.

Exposé du principe de la potentiométrie suivie de l'étude de ses applications au dosage d'un mélange de sels ou de métaux et à l'étude du p_H et du r_H . L'auteur indique également quelle est le mode de préparation et le domaine d'application des différentes électrodes employées en potentiométrie.

Précis de technologie et de chimie industrielle. Tome premier, par M. Pierre CARRÉ, chargé de cours de technologie à la Faculté des Sciences de Paris. 1 vol., 438 pages, 275 figures. J. B. Baillière et fils, Paris, 1938.

Le premier volume de cet ouvrage constitue le préambule de la 4^e édition du Précis de Chimie Industrielle du même auteur. C'est dire qu'y sont exposées des questions très générales touchant

l'industrie chimique. Ces notions sont d'ailleurs assez éloignées de la chimie proprement dite, mais leur connaissance est indispensable au technicien et à l'ingénieur quelle que soit l'industrie dont il s'occupe.

C'est ainsi que presque toutes les industries utilisent de l'énergie calorifique et celle-ci provient des combustibles. L'énergie calorifique est ensuite transformée en énergie mécanique par les chaudières à vapeur et souvent ensuite en énergie électrique. L'ingénieur aura donc, en général, à s'occuper des combustibles solides, liquides, ou gazeux des appareils d'utilisation : foyers, fours, gazogènes. L'alimentation des chaudières est liée étroitement au problème de la purification de l'eau et des moyens de la contrôler. Enfin les opérations mécaniques telles que le broyage, la dissolution, l'évaporation, etc., etc., sont communes à un grand nombre d'opérations industrielles.

Il est donc logique de faire débiter un cours de technologie chimique par ces notions. Mais précisément dans un tel cours destiné à des chimistes, il s'agit de donner à ces chapitres un développement ni trop considérable ni trop théorique. Il est certes possible d'envisager l'étude approfondie de chacune de ces questions, mais la réalisation de ce programme conduirait plus à une encyclopédie volumineuse qu'à un Précis. De plus, une telle encyclopédie s'adresserait à un public très averti de spécialistes déjà placés devant les réalités industrielles et familiarisés avec leurs difficultés. Mais il s'agit ici d'enseignement pour les étudiants.

M. Carré a voulu donner aux ingénieurs-chimistes des connaissances générales sur les diverses techniques qui interviennent dans l'industrie chimique, en restant cependant compréhensible pour tout le monde. L'auteur a su tourner d'une façon très heureuse les deux écueils à éviter : ne pas être élémentaire et ne pas être théorique. L'exposé est constamment clair et accompagné de figures bien choisies. La lecture de ce premier volume est agréable, facile et instructive ; elle permet d'augurer favorablement de la suite qui doit paraître prochainement.

H. WAHL.

ERRATUM

Mémoire **A. DANGOUMAU** et **R. CASTAGNOU**, page 1379, paragraphe 5, *lire* : La différence est de 1,2 0/0, *au lieu de* : La différence est de 2 0/0.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS

A

- Allard (J.).** *Voy.* Quelet (R.).
- Amiel.** Cinét. combust. lente de C_6H_6 , 807. — Théorie des réact. à chaînes et leur appl. à la combust. lente de C_6H_6 , 945.
- André (E.) et Boche (J.).** Application de la méthode de dissolution sélective, au moyen de divers solvants organiques, à l'analyse immédiate des huiles minérales de graissage. Concentration des composés sulfurés contenus dans une huile roumaine dite « RRO », 1218.
- André (M.).** *Voy.* Cornubert (R.).
- Andrescu (M^{lle} A.).** *Voy.* Maxim (N.).
- Anglade (M.).** Prép. des monoéthers du diméthylol-2.4-anisol, 225. — Hydrogén. des di-éthers-oxydes du diméthylol-2.4-anisol, 954. — Prép. du diéthylolique-2.4-anisol et de qqs. dér., 1601.
- Anziani (P.).** Vit. d'oxim. ds. les milieux tampons, 1279. — Vit. de form. des semi-carbazones et des phénylhydrazones, 1280.
- Anziani (P.).** *Voy.* Vavon.
- Armstrong (H. E.).** Notice nécrologique, 2.
- Arragon (G.).** *Voy.* Khouvine (M^{me}).
- Arventi (B.).** *Voy.* Gheorgiu (C. V.).
- Anbry (J.).** Passivité d'Al, 582. — Sur le Ni de Raney, 961, 1333.
- Ansterweil (G.).** Echange d'ions par les échangeurs d'ions org. et leur appl. à la production de l'eau dite « absolue », 1254.
- Autran (J.).** *Voy.* Dumazert (C.).

B

- Bader (M.).** *Voy.* Staehling (Ch.).
- Badoche (M.).** Hydrogénation du 9.10.11-triphénylnaphtacène; obtention du dihydrotriphénylnaphtacène, $C_{22}H_{16}$, 164.
- Balabonoha-Popsowa (W. S.), Gawrilow (N. I.), Paradaohwili (A. J.) et Jakounine (G. F.).** Sur la méthode de séparation des dicétopipérazines et des acides aminés dans les hydrolysats protéiques par ionophorèse (4^e communication), 978.
- Balabouoha-Popsowa (W. S.).** *Voy.* Gawrilow (N. I.).
- Bar (M^{lle}).** *Voy.* Lespagnol (A.).
- Barbière (J.) et Matti (J.).** Aminopentanepolyols, 1565.
- Bary (P.).** *Voy.* Fleurent (E.).
- Bassière (M.).** *Voy.* Gross (A.).
- Bassière (M.).** *Voy.* Vallet (P.).
- Battegay (M.) et Bigler (G.).** Sur les benzoylamino-1-méthylantraquinones homonucléaires, leurs propr. tinctoriales, 1585.
- Battegay (M.) et Engel (F.).** Prép. du bromure cyanurique, 359.
- Battegay (M.) et Krebs (B.).** Etude de l'ac. sulfoocyanique, sa réact. avec les alc., 1584. — Sur un nouveau mode d'obt. des halogénures d'ac. alcoyl. sulfoniques, 1585.
- Battegay (M.), Riesz (E.) et Engel (F.).** Act. $BrCN$ sur les mono-amino-anthraquinones, 358. — Ac. benzoyl-2-cyanamido-5 ou 6-benzoliques, 359.
- Bauderet (A.).** *Voy.* Perret (A.).
- Beco (P. de).** Obtention de sels bas.

- au moyen de l'électrol. par étincelle, 5.
- Bedos (P.) et Bayer (A.)**. Sur le bi-bromure stable du cyclohexadiène-1.3 et le monoépoxyde de ce carbure, 950.
- Beloff (E.)**. *Voy.* Gault (H.).
- Bénard (J.)**. Paramètre de FeO, 587. — Propr. des oxydes cub. provenant de l'oxyd. des magnétites subst., 1611.
- Benesech (C.)**. *Voy.* Cristol (P.).
- Ben Khaled**. *Voy.* Vignoli.
- Berkem (R.)**. *Voy.* Carrière (E.).
- Bersin (T.)**. Kurzes Lehrbuch der Enzymologie, 942.
- Berthois (L.)**. *Voy.* Tiollais (R.).
- Bertrand (G.)**. Recherches sur la présence et la répartition du bore dans les gisements de sels potassiques d'Alsace, 69. — Sur une intervention insoupçonnée de l'industrie des engrais dans la diminution de fertilité des sols, 701.
- Bertrand (G.) et Silberstein (L.)**. Sur la répartition du bore dans les organes du Lis blanc, 1069.
- Biechler (J.)**. *Voy.* Lichtenberger (J.).
- Bigler (G.)**. *Voy.* Battegay (M.).
- Biquard (M^{me} D.)**. Action de quelques organomagnésiens mixtes sur la semicarbazone de la diméthylbutylacétophénone, 207.
- Blanchard (L.)**. Appareil simplifié pour l'étude de la variation de la masse d'un corps, en fonction d'une température linéairement croissante, 965.
- Bonnet (G.)**. *Voy.* Brus (G.).
- Borocco et Hackspill**. Prép. et p. de dissoc. des hydrures et deutériures alcalins, 573.
- Borst (M^{me} C. de), Heertjes (P. M.) et Waterman (H. I.)**. Spectre d'absorption. II. Les spectres de toluidine, de benzidine et de leurs chlorhydrates, 888.
- Bost**. *Voy.* Fromageot (A.).
- Bonchonnet (A.) et Trombe (F.)**. Appareil pour la nitration de la cellulose par l'acide nitrique en vapeurs sèches, 715.
- Boagault (J.), Cattelain (E.) et Chabrier (P.)**. Sur le nickel de Raney, 220, 1699.
- Boillé**. Deshydrat. du pyrophosphate ac. de Na. Etude des métaphosphates obtenus, 807.
- Bousset (R.)**. La question de la synthèse asymétrique, 479.
- Bonzat (A.)**. Chimie générale, 115.
- Brodski (J.)**. *Voy.* Brus (G.).
- Brunel (H.)**. *Voy.* Union (E.).
- Bruni (G.)**. Chimica generale ed inorganica, 719.
- Brus (G.) et Bonnet (G.)**. Sur les chloropinanes, 1602.
- Brus (G.) et Brodski (J.)**. Essence de cracking de la colophane, 1605.
- Brus (G.) et Mesnard (P.)**. Comp. d'add. du sulfocyanogène, 224. — Act. du rhodane sur les phénols, 1603.
- Brustier (V.) et Manry (J.)**. Spect. absorp. UV de la cytosine, 221. — Spect. absorp. de la vératrine officinale, 952.
- Burkhard (J.)**. Condens. de l'ald. form. avec l'éther α -méthylacétylacétique, 1664.
- Burkhard (J.)**. *Voy.* Gault (H.).

C

- Cabanac (M^{me} M.)**. Evaluation de la partie utile de la matière organique des sols et classement en éléments d'oxydabilité différente, 1524.
- Calas (R.)**. Hydrogène de la camphore et de la pulégénone en présence de métaux catal., 362. — Sur la déshydrat. de 2 dihydrocamphorols stéréoisomères et la struct. de la cétone corresp., 1613.
- Calvet (E.)**. Rech. sur solub. et relargage, 830.
- Campardon (M.)**. Décomp. des huiles végétales, 220. — Dos. des mél. de chlorure et de chlorate de Na, 221.
- Canals (E.) et Gastand (M^{me} J.)**. Dépolaris. des raies Raman, 19.
- Canals (E.) et Peyrot (P.)**. Spect. Raman des poudres cristall., 362. — Spect. Raman des poudres crist. : étude de l'eau de cristallis., 1615.
- Canals (E.), Mousseron (M.), Granger (R.) et Gastand (M^{me} J.)**. Spect. Raman de qqs. dér. halogénés alicycliques, 20.
- Canals (E.), Mousseron (M.), Soucke (L.) et Peyrot (P.)**. Sur la dépolarisation des raies Raman de quelques dérivés alicycliques, 79.
- Candea (C.) et Macovski (B.)**. Sur le méthyl-2 nitro-5 benzonitrile, 1350. — Quelques bases Schiff dérivées du méthyl-2 amino-5 benzonitrile, 1487.
- Cannoni de Degiorgi (M^{me} A.) et Zappi (E. V.)**. Sur quelques nouveaux dérivés fluorés aromatiques (II), 1441.
- Carré (P.)**. Précis de technologie et de chimie industrielle, 1715.

- Carrière (E.) et Berkem (R.).** *Observ.* sur div. méth. de dos. des tungstates, 21.
- Carrière (E.) et Lasri (M^{lle}).** Dos. de MoO₃ par le chlorhydrate de ben-zidine, 1271.
- Castagno (R.).** Dos. des graisses ds. la farine et ds. le pain, 1606.
- Castagnou (R.).** *Voy.* Dangoumau (A.).
- Cattelain (E.).** *Voy.* Bougault (J.).
- Canjolle (F.).** Toxicologie des molybdates alcalins, 222.
- Cauquil (M^{lle} G.).** Act. de SeO₂ sur la pulégone, 1614.
- Cauquil (M^{lle} G.).** *Voy.* Godchot (M.).
- Centnerszwer (M.) et † Kozuchowski (Z.).** Act. de N. sur la vap. d'eau ds. l'arc voltaïque, 1690.
- Centnerszwer (M. et Szedrowicz (J.).** Le titrage des manganates en présence des permanganates, 1530.
- Cerf de Maony (M.).** Réchauffeur d'air électrique, 568.
- Chabrier (P.).** *Voy.* Bougault (J.).
- Chaix (M^{me} P.).** *Voy.* Fromageot (Cl.).
- Chambon (M.).** Note sur la méthode chlorométrique de Pontius, 1458, 1587.
- Champetier (G.) et Viallard (R.).** Réact. d'échange de la cellulose et de D₂O, hydrat. cellulose, 576, 1042.
- Champetier (G.), Freymann (R.) et Yeon Ta.** Remarque sur le spectre d'absorption de l'eau lourde dans le proche infra-rouge, 929.
- Charabot (E.).** Notice nécrologique, 349.
- Charlot (G.).** *Voy.* Emschwiler (G.).
- Charoonat (R.).** La constitution du sel de Streng, 205.
- Chandroa (G.).** Notion de probabilité dans les phén. de corrosion, 1260.
- Chaudron (G.) et Michel (A.).** Sur le « corps noir » du Mg, 1609.
- Chauvenet (R.).** Rem. sur les comp. d'add. du nitrate de Zn avec nitrates alcalins, 361.
- Chevallier (A.).** Une étape vers la découverte des gaz. Air vital, principe de combust., 1278.
- Chevallier (A.) et Choron (Y.).** Dos. vitamine A en présence de carotène, 830.
- Chemol (J.).** Verbénaloside et verbénalol, 635. — Hétérosides dérivés du verbénaloside, 642.
- Chiordoglu (G.) et Guillemonat (A.).** Application de l'effet Raman à l'étude de l'isomérisation cis trans de quelques composés cyclaniques. 1328. — Sur les var. des fréq. Raman des liaisons éthylén. ds. les carbures cycliques, 1624.
- Chiordoglu (G.).** *Voy.* Guillemonat (A.).
- Choron (Y.).** *Voy.* Chevallier (A.).
- Chovin.** *Nouv. synth.* des colorants de Pechman, 1245.
- Chrétien (André) et Kraft (Jean).** Recherches sur les orthophosphates d'uranyle. 372. — Dosage conductimétrique des orthophosphates solubles, 1399.
- Clarens (J.) et (H.).** Le rapport de l'urée à l'ammoniaque urinaire. Sa signification, 1159. — Cinétique de réactions en milieu hétérogène (dissolutions et autres). Application à l'élimination de l'urée par le rein, 1516.
- Clément (H.).** Sur le magnésien du bromopentaméthylbenzène, 1011.
- Colonge (J.).** Passage d'une cétone aliph. α -éthylén. à une cétone cyclobutanique nitrannucléaire, 13. — Essais sur le mécanisme de la réaction de cétolisation par les composés aminomagnésiens mixtes, 98, 155.
- Colonge (J.) et Mostafavi (K.).** Condens. des cétones par les chlorures d'ac., 14. — Act. des chlorures d'ac. sur les hydrocarbures éthylén., 230. — Act. des chlorures d'ac. org. sur les hydrocarbures éthylén., 964. — Condensation des cétones par les chlorures d'acides, en présence de chlorures métalliques, 1478.
- Copuzeanu (I.).** *Voy.* Maxim (N.).
- Gordebard.** Oxyd. chrom. en analyse; nouv. appl. titrimétriques, 959.
- Cordier (P.).** Sur la condens. de l'ac. phénylpyruvique avec l'acétophénone, 12. — Condens. de l'acétone et de l'ac. phénylpyruvique, 837.
- Cormier et Schmitt.** *Nouv.* barboteur, 1594.
- Cornee (E.) et Moller (H.).** Cryos. ds. sol. salines, 957.
- Cornubert (R.).** Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclohexanique, 509.
- Cornubert (R.) et Louis (P.).** Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclohexanique (3^e mémoire). Benzylidène- α -méthylcyclopentanones et cyclohexanones stéréoisomères, 520.
- Cornubert (R.) et Strébel (A.).** Equil. entre α , α' -dibenzylcycloheptanones, 582.
- Cornabert (R.), Joly (R.) et Strébel**

- (A.). Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclanique (6^e mémoire). Dibenzylidénecycloheptanones stéréoisomères. Action du rayonnement ultra-violet sur les diarylidénecyclanones, 1501.
- Cornubert (R.), André (M.), De Demo (M.), Louis (P.) et Strébel (A.).** Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclanique (4^e mémoire) Combinaisons benzylidéniques stéréoisomères d' α -benzyl- et d' α -isopropylcyclopentanones. Combinaisons benzylidéniques d' α,α -dialcoylcyclanones. Altération des combinaisons benzylidéniques, 534.
- Cornubert (R.), de Demo, Joly (R.), Louis (P.) et Strébel (A.).** Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclanique (5^e mémoire). Combinaisons dibenzylidéniques stéréoisomères, 1490.
- Cornubert (R.), André (M.), De Demo (M.), Joly (R.), Louis (P.), Robinet (P.) et Strébel (A.).** Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclanique (2^e mémoire). Combinaisons monobenzylidéniques stéréoisomères, 513. — Représent. des oximes des cyclanones, 580, 581. — Dibenzalcycloheptanones isomères, 581.
- Courty (Cl.).** Sur le diamagnétisme des solutions diversement colorées d'iode, 84.
- Cristol (P.) et Fourcade (J.).** Précipit. des ac. diaminés par l'ac. phosphotungstique, 21. — Act. de la permutite sur qqs. ac. aminés en sol. aq., 21. — Teneur en Cu de qqs. eaux min. françaises, 364. — As. de qqs. eaux de source de l'Hérault, 365.
- Cristol (P.) et Monnier (P.).** Act. de la lumière solaire sur l'indice d'iode des lipides totaux, des ac. gras tot. et des ac. gras phosphatidiques, 368.
- Cristol (P.), Fourcade (J.) et Bénézech (C.).** Prép. du phospholutéostate de Na, 1270.
- Cristol (P.), Fourcade (J.) et Godechot (L.).** Dos. rapide de Fe ds. les eaux minérales et d'alimentation, 1269.
- Cristol (P.), Monnier (P.) et Fourcade (J.).** Lipides des tumeurs et la rapidité de croissance des cancers, 367.
- Cristol (P.), Monnier (P.) et Lazerges (P.).** Sur les lipides des tumeurs humaines div., 1621. — Sur les lipides des tissus néoplasiques et des tissus sains aux dépens desquels se développe la tumeur, 1622.
- Cristol (P.), Fourcade (J.), Bénézech (C.) et Pérus (P.).** As. ds. les eaux min. pyrénéennes, 1617.
- Cuculesco (V.).** Sur le β -naphthylamine-d-glucoside, 970.
- Cumming (W. M.).** Sistematic organic chemistry : Modern methods of prep. and estimation, 1231.

D

- Damianovich (H.).** Recherches sur l'inertie et l'activité chimique des gaz rares. I. Observations sur la théorie de la nulivalence. Le problème général de l'activation chimique des gaz rares, 1085. II. Obtention des composés stables par l'action de l'hélium sur le platine, activées par évaporation cathodique, 1092. III. Comparaison des propriétés des composés héliumplatine avec celles du système hydrogène-platine et celle des composés qui forment l'oxygène et le nitrogène avec le même métal, 1106. —
- Danguon (A.) et Castagnou (R.).** Dos. de H₂O et N ds. les farines, 1272. — Dosage de l'eau dans les farines, 1365. — Dosage de l'azote dans les farines, 1374.
- Darmois (E.).** Qqs. aspects de la chimie du deutérium, 1257.
- Decroly (C.).** Voy. Dony-Hénault (O.).
- Delaby (R.) et Dupin.** Myrcénal et Myrcénols, 931.
- Delaby (R.) et Hubert.** Ind. de Br des nitriles éthyléniques, 946.
- Delavault (R.).** Dépôt d'oxyde de chrome sur le magnésium, 1522.
- Délépine (M.).** Centenaire de la naissance d'Armand Gautier, 117. — Sur la form. de la méthyl-2-amino-4-méthylal-5-pyrimidine, 350. — Act. sp. du Ni catal. lors de l'hydrogén. de la méthyl-2-amino-4-cyano-5-pyrimidine, 945. — Méthyl-2 amino-4 méthylal-5 pyrimidine; sa formation par suite d'une action spéciale du nickel catalytique lors de l'hydrogénation de la méthyl-2 amino-4 cyano-5 pyrimidine, 1539.
- Délépine (M.) et Horeau (A.).** Sur le dimère de l'aldéhyde crotonique. Hydrogénation catalytique de l'acide correspondant et transposition de sa double liaison par e nickel, 325, 350.

- Delépine (M.) et Willemart (A.).** Dédoublément opt. de l'ac. epoxy-2.6-heptène-3-carboxylique-3, 948.
- Dalwaulle (M^{lle} L.) et François (F.).** Appl. de l'effet Raman à l'identif. d'halogénures mixtes et d'halogénocyanures mercurique, 1610.
- Dalwaulle (M^{lle} L.), François (F.) et Wiemann.** Etude des sol. concentrées d'halogénures de Zn par l'effet Raman, 585. — Etude par le Raman des sol. de I, Cd, 1258.
- Demo (M. de).** Voy. Cornubert (R.).
- Deschamps (P.).** Voy. Geloso (M.).
- Desnuelle (P.).** Sur le dos. colorim. de l'alanine et de la somme sérine + ac. aspartique ds. les protéines, appl. à la protéine du ferment jaune, 963.
- Desnuelle (P.).** Voy. Fromageot (C.).
- Despas (R.).** Voy. Goissedet (P.).
- Desreux (V.).** Voy. Dupont (G.).
- Devillers (M^{lle} G.).** Voy. Jacquemain (R.).
- Dheré (Ch.).** Fluorescence en Biochimie, 113.
- Diebold (R.).** Voy. Travers (A.).
- Dodé (M.).** Etude de l'action de l'acide azoteux sur les solutions d'iodure de potassium, 64. — Sur la décomposition thermique du perchlorate d'ammonium. I. Influence de la température sur la nature des produits qui se forment lors de l'oxydation de l'ammoniac, 170. II. Partie expérimentale, 176.
- Dœuvre.** — Sur le méthylgéraniolène et sa pyrolyse, 1588.
- Dolique (R.).** Pyrolyse des sélénates et sélénites de Cu, 1263. — Sur une prétendue réact. entre NO₂H et SeO₂. Présent. d'un nouv. appareil à usages multiples, 1264.
- Domange.** Stab. du sulfate de Mn^{III} à la chai., 152.
- Dony-Hénault (G.) et Decroly (C.).** Rech. théoriques et expérimentales sur la métallurgie du zinc, 944.
- Dondykina (N. W.).** Voy. Gawrilow (N. I.).
- Doyard (P.).** Teneur et répartition de Mn et Ti chez *Chloro perfoliata*, 824.
- Drutel (H.).** Voy. Meyer (A.).
- Dubois (P.).** Dispositif permettant une ascension linéaire de la température d'un four en fonction du temps, 344.
- Dubrisay (R.) et Saint-Maxen.** Ethanoates bas. de Pb, 1244.
- Ducasse (J.).** Synth. de l'ac. méthoxy-2-méthyl-5-phénylpropionique, 577.
- Duch (G.).** Déterm. rapide et exacte de D₁ d'un liq. à la balance aéro-
- métrique, 833. — App. pour détermination des caractéristiques d'un thermomètre 0-360, 834.
- Dufraisse (C.).** Fix. labile de O à C, 1247.
- Dufraisse (C.) et Houpillart (J.).** Perfectionnement à la technique de formation des figures de Hartley. Mode opératoire, 309. — Essais de photooxydation dans la série de l'acridine, 626. — Rech. spect. des formes act. du mésodiphénylanthracène, 1628. — Etudes spect. par les fig. de Hartley-corrigées, qqs. dér. méso-subst. de l'anthracène, 1633.
- Dufraisse (C.) et Prio (R.).** Isomères formés par diènesynthèse dans la série du diphenylisobenzofuran. — Leur transformation en diphenyl-1.4-naphtalène, 502. — Essais de photooxydation dans la série du phénanthrène dans celle du naphtalène, 611.
- Dufraisse (C.), Vellaz (L.) et Vellaz (M^{me}).** Essais de photooxydation ds. la série du mésodianthranyle, 600. — Comparaison entre trois réact. d'addition mésoanthracénique : la synthèse diénique, la photooxydation et l'hydrogénation, 1073. — Photoxyde du diméthoxy-1.4-diphenyl-9.10-anthracène, 1583.
- Dulou (R.).** Voy. Dupont (G.).
- Dumazert (C.), Santoni (G.) et Antran (J.).** Pds. mol. amidons, 832.
- Dupin.** Voy. Delaby (R.).
- Dupont (G.).** Cours de chimie industrielle, tome V, 1083. — La colophane et les ac. résiniques, 1584.
- Dupont (G.) et Desreux (V.).** Etude spectrographique et chimique de quelques terpènes aliphatiques. IV Ocimène, 337.
- Dupont (G.) et Dulou (R.).** Formules des pyronènes, 575.
- Dupont (G.) et Piganiol.** Sur la catal. par les métaux divisés et prép. à basse t., 946.
- Dupont (G.), Desreux (V.) et Dulou (R.).** Etude spect. et chim. de qqs. terpènes aliphatiques. Qqs. alc. et ald. aliphatiques, 6.
- Dupont (G.), Dulou (R.), Desreux (V.) et Picoux (R.).** Etude spectrographique et chimique de quelques terpènes aliphatiques. — III. Alloocimène et produits d'hydrogénation, 322.
- Duquenois (P.).** L'empêchement stérique. II. Indice de non-saturation dans la série cinnamique (suite), 1200. — III. Indice de non-saturation dans la série cyclopenténique, 1207.

- Durand (J. F.).** Élimination des taches d'acide picrique sur la peau, 1227.
Durand (J. F.) et Moosseron (M.). Formules de const. de C_6H_6 , 1616.
Duval (Cl.). Sur un micro Frary, 576. — Contribution à l'étude des complexes, 1020.
Duveen (D.) et Kenyon (J.). Non-saturation et pouvoir rotatoire; cas du propényl-allyl-carbinol, 704. — Contribution à l'étude des hydrocarbures aliphatiques optiquement actifs. Quelques expériences préliminaires, 1120.
Duveen (D.). Voy. Kenyon (J.).

E

- Eggert (J.).** Lehrbuch der physikalischenchemie, 719.
Egloff (G.). Héact. des hydrocarbures purs, 348.
Einecke (E.). Le Gallium. Un exposé crit. des résultats et des contributions expérimentales, 1428.
Elaguina (W. W.). Voy. Gawrilow (N. I.).
Emschwiller (G.) et Charlot (G.). Solub. de CO_2 Ca ds. les sol. de sels ammoniacaux, 806.
Engel (F.). Voy. Battegay (M.).
Esconrou (R.). L'hydrogénation catalytique sous pression réduite. I. Hydrogénation sous pression réduite de l'huile d'arachide et de la p-toluquinoléine, 1184
Epil (L.) et Genevois (L.). Dos. par réduct. et par précipitation de l'ac. ascorbique, 17. — Microdosage de la vitamine C, 1532.

F

- Faivre (E.).** Stab. de CdO par insertion d'atomes de Cd ds. son réseau, 1608.
Finch (G. I.). Diffract. des électrons et struct. des surf. travaillées, 1589.
Flatt (R.) et Wilhelm (J.). Etude de la comp. des phases solides en équil. avec des sol. sat. d'un ou de plus. sels, 355.
Fleurent (E.). Notice nécrologique, 1251.

- Fleurent (E.) et Rary (P.).** Quelques propriétés caractéristiques des caoutchoucs artificiels, 91.
Fouassoa (F.). Tellurates neutres et tellurates basiques de nickel et de cobalt, 1380.
Fourcade (J.). Voy. Cristol (P.).
Fournier (A.). Soupape de sûreté contre les retours d'eau des trompes, 571.
Franckenburger (W.). Katalatische Umsetzung in homogenen und enzymatischen systemen, 720.
François (F.). Voy. Dellwaille (M^{lle}).
Freyman (F.). Spectrochimical abstracts 1933-1937, 1580.
Freymann (R.) et Gaéron (J.). Etude par absorp. ds. le proche IR des sol. org. de ClH , 152.
Freymann (R.). Voy. Champetier (G.).
Fromageot (Cl.) et Rost. Ferment. du glucose et de l'ac. tartrique par les bactéries propioniques croissant en milieu défini, 154. — Product. industrielle d'ac. propion. par ferment, 231.
Fromageot (Cl.) et Chaix (M^{me} P.). Respir. et ferment. chez les bactéries propioniques, 1589.
Fromageot (C.) et Desanelle (F.). Transf. ferment. de la cystéine en alanine, existence d'une sulphydryl-réductase, 963.
Fromageot (Cl.) et Heits. Méth. de dos. spécif. de l'alanine et de la somme sérine + aspartique, 154.
Fromageot (Cl.) et Monbasher. Désulfurase, 15. — Désulfur. ferment. de l'ac. thiolactique; le nouveau ferment : la sulfurase, 369.
Fulga (I.). Voy. Maxim (N.).

G

- Gallissot (M^{lle} M.) et Michel (A.).** Déshydrat. de la lépidocrocite, 586. — Anomalie thermomagn. des ferromagnétiques microcrist., 1259.
Garreau (M^{lle} Y.). Prod. d'oxyd. de l'hydroquinone en présence de sulfites ou d'amines prim., 219.
Gastand (M^{lle} J.). Voy. Canals (E.).
Gatet (M^{lle} L.) et Genevois (L.). Ind. brome du glucose et des subst. phénoliques. Appl. à l'étude de la maturation du raisin, 578.
Gault (H.) et Burkhard (J.). Sur la méthyl. cyclopenténolone du goudron de bois, 150. — Sur la con-

- densation de l'aldéhyde formique avec l'éther acétylactique 385, 409.
- Gault (H.) et Reloff (E.).** Contribution à l'étude de la pyrolyse des éthers-sels en présence du chlorure d'aluminium, 295.
- Gautier (A.).** Centenaire, 117.
- Gawrilow (N. I.) et Polonnina (M. A.).** Structures des protéines. Recherches sur la possibilité de la détermination des formes cycliques des anhydrides des amino-acides suivant la méthode de Blanchetière, 454.
- Gawrilow (N. I.), Elaguina (N. W.), Doudykina (N. W.) et Kornilow (I. V.).** Effet du chauffage à l'autoclave sur certains acides aminés en solution neutre et acide, 442.
- Gawrilow (N. I.), Paradashvili (A. I.), Balaboncha-Popsova (W. S.) et Ljapounzowa (S. W.).** Sur la méthode de séparation des dicétopipérazines et des acides aminés dans les hydrolysats protéiques à l'aide de l'ionophorèse, 973.
- Gawrilow (N. I.).** *Voy.* Balaboucha-Popsova (W. J.).
- Geloso (M.) et Deschamps (P.).** Dépôt. électrol. du Cu en présence de sels de Fe; dos. électrol. de Cu en présence de sels complexes, 948.
- Genevois (L.).** Subst. réductrices au cours de la matur. du raisin, 579.
- Genevois (L.).** *Voy.* Espil (L.).
- Genevois (L.).** *Voy.* Gatet (M^{lle} L.).
- Gheorghiu (C. V.) et Arventi (R.).** Combinaisons hétéropolaires (IV). Nouveaux dérivés de la thio-2-hydroxy-4-tétrahydro-1.2.3.4-quinazoline, 38.
- Glacet (Ch.).** Iodures organocalciques, 895.
- Godchot (M.) et Cauquil (M^{lle} G.).** Déshydratation des méthyl-3-cyclohexylisopropyl pinacones, 22. — Carbures menthadiéniques obtenus ds. la déshydratation des méthyl-1-cyclohexylisopropyl-3-pinacones act. et inact., 363. — Sur les cétones obt. ds. la déshydrat. des méthyl-1-cyclohexylisopropyl-3-pinacones act. et inact., 1261. — Sur l'obt. des 2 ac. méthyl-2-cyclohexanol-1-carbonique-istério-isomères, 1612.
- Godchot (M.) et Viéles (P.).** Sur une tentative d'obtention d'un diacide-éther optiquement actif en milieu asymétrique, 1535. — Sur une tentative d'un diac. -éther opt. act. en milieu asym., 1614.
- Godchot (M.), Viéles (P.) et Jumel (G.).** Sur les α, α_1 -tétraméthyl- β, β_1 -diméthyl-diéthylène glycols (i) et (d + l), 361.
- Godchot (M.), Mousseron (M.), Granger (R.) et Valette.** Sur 2 dér. du méthylecyclopentane, 22.
- Godechot (L.).** *Voy.* Cristol (P.).
- Goissedet (P.).** Notice nécrologique, 4.
- Goissedet (P.) et Despas (R.).** Sur quelques N-alcoylamides camphoriques, 201.
- Grandperrin (M^{lle} M.).** Sur un nouveau carbonate de nickel-II-ammine, 1712.
- Granger (R.).** *Voy.* Canals (E.).
- Granger (R.).** *Voy.* Godchot (M.).
- Granger (R.).** *Voy.* Mousseron (R.).
- Green (D. E.).** *Voy.* Needham (Y.).
- Griffon (H.).** Un iodomercure de triéthanol-amine, 1691.
- Griffon (H.) et Thuret (J.).** Le dosage de traces d'arsenic par hydrogénation électrolytique : étude expérimentale du mécanisme de la technique : comparaison à l'hydrogénation chimique, 1129.
- Grignard (V.).** Précis de chim. org. 572.
- Groh (P.).** Présent. de réact. accompagnées de luminescence rouge, 12.
- Gross (A.) et Bassière (M.).** Régulateur de température à cellule photo-électrique, 1228.
- Guaisnet-Piland (M^{lle}).** Rech. sur la stéréoisomérisation des comp. azotés, 819.
- Guérin (H.).** Etude du système As_2O_3 -BaO- H_2O à 17°C, 1252, 1472.
- Guéron (J.).** *Voy.* Freymann (R.).
- Guichard (M.).** Pesées continues et t. linéairement croissante, 352, 675. — Rôle des mesures ds. l'évol. de la chimie, 1256.
- Guillemonat (A.) et Chuidoglu (G.).** Sur les var. de la fréquence Raman des liaisons éthylén. ds. les carbures cycliques, 1255.
- Guillemonat (A.).** *Voy.* Chuidoglu (G.).
- Guilmart (M^{me} T.).** Etude par réflexion des spectres d'absorption ultra-violet de quelques substances organiques à l'état solide, 1209.

H

Hackspill. *Voy.* Borocco.

Halla (F.) et Mark (H.). Leitfaden für die Routgenographische untersuchung von Kristallen, 1427.

Hammel (F.). Vol. mol. des sulfates de la série magnésienne, 958.

Heertjes (P. M.). *Voy.* De Borst (M^{lle} C.).

Heilmann (R.). Les pples. act. directes et indirectes de l'électrochimie à l'industrie org. moderne, 1083.

Heitz. *Voy.* Fromageot (Cl.).

Hellmann (H.). Einführung in die quanten chemie, 944.

Heou-Feo-Tseou. Une nouv. théorie électron. des réact. org., 346.

Hering (H.) et Leray (A.). Solub. du perchlorate de Cd ds. l'eau, 959.

Hersog (E.). Contribution à l'action de la magnétite et de la rouille sur la corrosion de l'acier extradoux en milieux humides, voisin de la neutralité, 187.

Hilly (G.). *Voy.* Paul (R.).

Hooch (J.). Contribution à l'étude des substances à effet hormonique femelle (1^{er} mémoire), 264.

Hooch (J.). *Voy.* Ramart-Lucas (M^{me} P.).

Holtermann (C.). Oxydes sup. de Pb, 961.

Horeau (A.). *Voy.* Delépine (M.).

Houpillart (J.). *Voy.* Dufraisse (Ch.).

Hoan. Action de l'acide cyanhydrique sur les esters alcoylidenacétyl-acétiques. I. Préparations d'ac. γ -cétones- α -substitués, 1341. — II. Préparations de diacides butyrolactoniques, 1345.

Hnbert. *Voy.* Delaby (R.).

J

Jacob. Transpos. du trichloroisobutylène, 12.

Jacquemain (R.) et Devillers (M^{lle} G.). Note de laboratoire sur le dosage du mercure dans les composés organiques, 1338.

Jakounine (G. F.). *Voy.* Balaboucha-Popsowa (W. S.).

Jolibois (P.). Phén. d'oxyd. et de réduct. ds. l'électrol. par étincelle, 1245, 1429.

Joly (R.). *Voy.* Cornubert (R.).

Jørgensen (H.). Théorie, mesure et appl. du pH, 1426.

Jonmanx (A.). Potentiométrie, 1715.

Jumel (G.). *Voy.* Godchot (M.).

Justin-Mueller (Ed.). L'urée comme agent oxydant en présence d'ac. nitreux, 262.

K

Kenyon (J.) et Duveen (D.). Infl. de la non satur. sur le pouv. rot., cas du propényl-allylcarbinol, 574.

Kenyon (J.). *Voy.* Duveen (D.).

Khouvine (M^{me} Y.) et Arragon (G.). Etude des cétoles. I. Structure de l' α -l-sorbose, 1404.

Kirrmann (A.). Etudes sur la transposition allylique. VII. L'acétochlorure d'allylidène, 256. — VIII. Spect. Raman de qqs. dér. de l'acroléine, 836. — IX. Spectres Raman de quelques dérivés de l'acroléine, 915.

Kirrmann (A.) et Lichtenberger. Struct. de qqs. dichloro- et dialcoxyald., 354.

Kornilow (J. V.). *Voy.* Gawrilow (N. I.).

† **Kozuchowski (Z.).** *Voy.* Centnerszwer (M.).

Kraft (J.). *Voy.* Chrétien (A.).

Krebs (R.). *Voy.* Battegay (M.).

L

Labriola (R.). *Voy.* Zapp (E. V.).

Lasri (M^{lle}). *Voy.* Carrière (E.).

Lassieur (A.). Méth. d'analyse des prod. sidérurgiques appliquées à l'étalonnage des échantillons types, 942.

Lasagne (G.). Notice nécrologique, 151.

Laurent. Pyridine-phénol en sol. org. emploi du pouv. induct. spécif., 955.

Lantié (R.). De quelques considérations sur les volumes atomiques, 695. — Sur les chaleurs de formation et de combustion, 1306. — Quelques considérations complémentaires sur les groupes chimiques correspondants, 1321. — Sur le dosage et la récupération du molybdène dans les aciers durs, 1550.

Lantié (R.) et Oswald (M.). Extension de la loi Carlsohn à l'état cristallin, 277.

Lazerge (P.). *Voy.* Cristol (P.).

Le Clere. Rôle d'add. de métaux alcalins ds. les catai. au fer uti-

lisée ds. la synth. de Fischer, 1609.

Le Corvaisier (M.). Dos. de la farine de riz ds. la farine de blé noir, 1599.

Leccreeq. Voy. Schmitt.

Léger (E.). Alcaloïdes du quinquina, 9, 183.

Lehné. Sur les crist. mixtes à basses t. entre qqs. sulfates hydratés de la série magnésienne, 956.

Leman (A.). Sur la différence de réactivité de l'hydroxyle ds. les alcools prim., sec., tert., les phénols et les naphthols, 1607.

Lemarchands (M.) et Péjn. Etude sur les complexes, 1587.

Lemarchands (M.) et Rougeot (L.). Qqs. propr. physico-chim. de métaux alcalins, 370. — De quelques propriétés physico-chimiques des métaux alcalins, 901. — Résistance électrique des métaux alcalins, 910.

Lemarchands (M.) et Saunier (M^{lle}). Prép. et propr. des combin. de I avec les sulfures, les séléures et les tellures, 370.

Lemarchands (M.) et Vesserean (J.). Electrol. phosphates alcalins, 835.

Leray (A.). *Voy. Hering (H.)*.

Leroy. Etudes microchim. des métaux et all., 1482.

Lespagnol (A.) et Bar (M^{lle}). Qqs. dér. de l'ac. phényl-quinoléine-carboxylique, 586. — Sur l'hydrolyse d'homologues supérieurs de l'acide acétylsalicylique, 1360. — Prép. d'homologues sup. de l'ac. acétylsalicylique, 1607.

Lespieau (M. R.). Sur un hexol acétylénique $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_4-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CHOH})_2-\text{CH}_2\text{OH}$, et quelques-uns de ses dérivés, 687. — Synth. de l'arabite rac. et de l'adonite, 1638.

Lichtenberger (J.) et Biechler (J.). Sur les ac. sulfonylglycoliques et leurs dér., 1586.

Lichtenberger (J.) et Lichtenberger (E.). Sur la méthyl-1-cyclopentène-1-ol-2-one-3, 355.

Lichtenberger (R.). *Voy. Lichtenberger (J.)*.

Lichtenberger. Voy. Kirmann.

Lillelund (M.). *Voy. Veibel (S.)*.

Livovschi (V.). *Voy. Wahl (H.)*.

Ljapounsowa (S. W.). *Voy. Gawrilow (N. I.)*.

Loisy (R.). Etudes sur les charbons actifs industriels. Influence de l'humidité sur la vitesse d'absorption de la chloropicrine, 1509.

Louis (P.). *Voy. Cornubert (R.)*.

M

Macarovici (M.). *Voy. Tanasescu (L.)*.

Macovski (E.). *Voy. Candea (C.)*.

Mahler. Voy. Volmar.

Malaprade (L.). Complexes métalliques, 582. — Titrage alcalin du Bi, 1279.

Mark (M.). *Voy. Halla (F.)*.

Markowska (M^{me} D.). *Voy. Valensi (G.)*.

Marschalk (Ch.). Sur la constitution du corps de Russig (soi-disant dioxy-6.13-pentacènediquinone-5.14.7.12), 156. — Note sur la polymérisation de l' α -naphtoquinone, 304. — Synthèse de dérivés aromatiques polynucléaires à structures linéaires, 306.

Martinet (M.). Définition structurale des auxochromes et des chromophores, 1033.

Mastagli. Voy. Palfray (L.).

Mathieu (J. P.). Recherches sur les complexes de Werner. Absorption et activité optique de composés du cobalt à deux noyaux, 105. — Aperçus récents de la stéréochimie des complexes min., 354, 725.

Maurin (M^{lle} M.). *Voy. Meyer (A.)*.

Maury (J.). *Voy. Brustier (V.)*.

Maxim (N.) et Andreesen (M^{lle} A.). L'action des composés organomagnésiens mixtes sur l'acide N-diéthylorthophtalamique, 54.

Maxim (N.) et Copuzeann (I.). L'halochromie de quelques cétones furaniques et pyrrolyques à doubles liaisons conjuguées, 57.

Maxim (N.) et Popescu (M^{lle} M.). La préparation de quelques cétones furaniques à plusieurs doubles liaisons éthyléniques, 49.

Maxim (N.), Zugravescu (I.) et Folga (I.). Sur l'acide α -pyrrolcarbonique et quelques amides dérivées, 44.

Mayer (Ch.). Rel. entre l'électron, le photon et les radiations lumineuses, 351.

Mesnard (P.). Fix. de (SCN), par div. comp. non sat., 18.

Mesnard (P.). *Voy. Brus (G.)*.

Meyer (A.). Rech. sur le 4-hydroxycarbostryle, 228.

Meyer (A.), Maurin (M^{lle} M.) et Drntel (M.). Rech. sur les hydroxy-4-quinaldine, méthyl-hydroxyquinaldines, 229.

Michel (A.). *Voy.* Chaudron (G.).
Michel (A.). *Voy.* Galissot (M^{lle} M.).
Mihailoff (S.). Rech. sur qqs. mat. color. aziniques dér. de la naphthaline, 1655.
Moles (E.). Résultats les plus récents ds. la déterm. des pds. mol. et atom. par la méth. des dens. limites, 152.
Monbasher (E.). *Voy.* Fromageot (Cl.).
Mondain-Monval (P.) et Quiqueres (J.). Sur l'opalescence crit. des mél. tern. hétérogènes, 1585.
Mondain-Monval (P.). *Voy.* Paris (R.).
Monnier (P.). *Voy.* Cristol (P.).
Montignie (E.). Tellurates et phosphure de thorium, 197. — Action du phosphore blanc sur les sels de mercure, 198. — Action du cyanogène sur l'oxyde mercurique, 200. — Des alliages manganèse-bismuth, 343. — Photolyse du système : sulfate d'uranyle-iodure de potassium-eau, 564. — Action du magnésium sur le trioxyde de chrome, 567.
Morelle. *Voy.* Cornubert (R.).
Morette (A.). Etude de la constitution du carbure de vanadium, 1063.
Mostafavi (K.). *Voy.* Colonge (J.).
Mousseron (M.) et Oranger (R.). Sur l'infl. réciproque des subst. ds. le chloro-2-cyclohexanol et la chloro-2-cyclohexanone, 23. — Dér. dihalogénés des cyclanes, 24. — Carbonatation des magnésiens, 25. — Prép. des éthers des 1,2-cyclanediols en C₄ et C₆, 1266. — Désalcoyl. des monoéthers des cyclanes diols-1,2 en C₄ et C₆, son méc., 1267. — Act. de HOK en mél. alc. et du méthylate de Na sur la méthyl-1-chloro-4-cyclohexanone-3, 1268. — Sur l'obt. des méthyl-1-alcoyl-3-cyclohexanol-3 act., 1618. — Sur qqs. carbures alicycliques act., 1618. — Sur qqs. époxydes et amino-alc. cyclohexaniques act., 1620. — Sur le 1-méthyl-3-méthylène-cyclohexane act., 1620.
Mousseron (M.), Oranger (R.) et Valette (J.). Dér. monohalogénés du méthyl-cyclohexane, 1265.
Mousseron (M.). *Voy.* Canals (E.).
Mousseron (M.). *Voy.* Durand (J-F.).
Mousseron (M.). *Voy.* Godchot (M.).
Muller (M. J. A.). Sur le dosage du manganèse et de l'oxygène actif des oxydes supérieurs de ce métal, 1162. — Sur la préparation d'un

hydrate de bioxyde de manganèse stable dans l'air sec. à la température ordinaire, 1166.
Muller (M. J. A.) et Peytral (M^{lle} E.). Sur la réduction du permanganate de potassium, en milieux aqueux, par l'acide oxalique, 1168.
Muller (H.). *Voy.* Cornec (E.).

N

Naves (Y. R.) et Sabetay (E.). Note de laboratoire. Dosage du phtalate d'éthyle en présence d'huiles essentielles, de parfums naturels et de parfums synthétiques, 102.
Needham (J.) et Orees (D. E.). Perspectives in biochemistry, 721.
Normand (H.). Sur qqs. éthers phénol. de l'alc. furfuryl., 1597.
Normand (H.). *Voy.* Paul (R.).

O

Olmer (F.). Densités, viscosités et conductibilités des solutions de chlorure de magnésium dans les alcools, 1178. — Mob. des ions Cl et Mg ds. les aic., 1685.
Orékhoff (A.) et Proskouraina (M.). Sur les alcaloïdes de Ammodendron Conollyi. Constitution de l'ammodendrine, 29.
Orékhoff (A.). *Voy.* Proskouraina (N.).
Oswald (M.). *Voy.* Lantié (R.).
Ou Kiun Houo. *Voy.* Prévost (Ch.).

P

Palfray (L.) et Mastagli. Act. réductrice des benzylates alcalins sur certains ald., 8.
Palfray (L.) et Sabetay (E.). Note de Laboratoire. Réduction catalytique sous haute pression, 1422.
Paradashwili (A. J.). *Voy.* Balabeucha-Popsowa (W. S.).
Paradashwili (A. J.). *Voy.* Gawrilow (N. J.).

Paris (R.) et Mondain-Monval (P.). Etude du syst. $\text{ClK-CO}_2\text{HK-H}_2\text{O}$ entre 10 et 40°C, 1142.

Paris (R.). *Voy.* Mondain-Monval (P.).

Parrod (J.). Oxydation de l'acide l-ascorbique en présence d'ammoniaque ou d'amines primaires, 938.

Paty (M.). Sur qqs. dér. du nitrile bromo-5-méthoxy-2-phénylacétique, 1274. — Hydrogén. de qqs. nitriles par Ni de Raney, 1276. — Déshalogén. de qqs. comp. bromés en présence de Ni de Raney, 1600. — Sur le nitrile bromo-5-méthoxy-2-phénylacétique et qqs.-uns de ses dér., 1676.

Paty (M.). *Voy.* Quelet (R.).

Paul (R.). Sur un agrandissement de cycle accompagnant la déshydratation du méthyl-tétrahydrofuryl-carbinol, 919. — Hydrogénation du noyau furanique à l'aide du nickel de Raney. Application à la préparation des époxydes-1-4 (alcoyltétrahydrofurans). Dibromures-1-4, 1053. — Act. du nickel de Raney sur les alc., 1592.

Paul (R.) et Hilly (G.). Appl. du Ni de Raney à l'hydrogén. d'ac. à noyau furanique, 1595.

Paul (R.) et Normand (H.). Condensation du bromure de furfuryle avec le phénate de sodium, 1148.

Pédron (A.). *Voy.* Tiollais (R.).

Péju. *Voy.* Lemarchands (M.).

Perret (A.). Rech. et dos. de petites quant. de CN en présence de HCN, 1586.

Perret (A.) et Sanse (R.). Dégrad. therm. du cyanure de Ni, 356.

Perret (A.), Banderet (A.) et Sanse (R.). Etude du pouv. oxydant de qqs. sulfochlorures et chlorosulfates, 357.

Perus (P.). *Voy.* Cristoi (P.).

Petit (G.). Méc. d'attaque de qqs. arsines par SO_2H , conc., 150.

Petitcolas. Rapp. entre la const. et la solidité au débouillissage alcalin des colorants naphthazoles, 1583.

Peynaud (E.). *Voy.* Ribéreau-Gayon (J.).

Peyrot (P.). *Voy.* Canals (E.).

Peytral (M^{me} E.). *Voy.* Muller (M. J. A.).

Piconx (R.). *Voy.* Dupont (G.).

Pierron. Prép. du peroxyde et de l'oxyde de Li, 1587.

Piganiol. *Voy.* Dupont (G.).

Pincussen (L.). Mikromethodik, 720.

Policard (A. A.). Notice nécrologique, 962.

Polonnina (M. A.). *Voy.* Gawrillow (N. J.).

Popeson (M^{me} M.). *Voy.* Maxim (N.).

Portevin. Nos idées récentes sur états de surf. des métaux, 839.

Prettre. Combust. hétérogène des mél. de CO, H et O, 153.

Prévost (Ch.). Déshydrat. de qqs. homologues des érythrène-glycol, 1253.

Prévost (Ch.) et On Knm Hono. Scission des alc. β -éthylén. en présence d'alumine vers 340-360, 1254.

Prion (R.). *Voy.* Dufraisse (Ch.).

Prödingen (W.). Organische fällungsmittel in der quantitativen analyse, 942.

Proskourina (N.) et Orékhoft (A.). Sur les alcaloïdes de *Magnolia fuscata*, 1357.

Proskourina (N.). *Voy.* Orékhoft (A.).

Q

Quelet (R.) et Allard (J.). Chlorométhyl. de l'ald. anisique, 16. — Condens. de l'ald. monochloracét. avec l'anisol en mél. chlorhydrique : synth. du *p*-méthoxy (α,β -dichloréthylbenzène; passage à l' α et β -chloro-*p*-méthoxystyrène, 1273.

Quelet (R.) et Paty (H.). Synth. à partir du *p*-bromoanisole, alc. méthoxy-2-bromo-5-benzylque et ald méthoxy-2-bromo-5-benzolque, 15.

Quinet (M^{me} H. L.). Electrolyse des chlorures de magnésium hexahydratés et hexaalcooliques dans le méthanol et l'éthanol, 1568.

Quigneres (J.). *Voy.* Mondain-Monval (P.).

R

Ramart-Lucas (M^{me} P.) et Hoch (J.).

Déformation des angles valentiels d'après les spectres d'absorption : structures des benzocyclanones, de leurs oxymes et des benzocyclènes, 848. — Structure et absorption des dérivés des oximes, 987.

- Rambaud (R.)**. Projet de nomenclature des chaînes hétérogènes acycliques, 1385. — Action de l'éthylate de sodium sur les halogéno-4 butène-2 oates d'éthyle (γ -halogéno-crotonates), 1552.
- Rasnmovskij (V.)**. Structure et propriétés des molécules, 233, 243. — II. Structure et propriétés acides et basiques des molécules, 249. — III. Energie des liaisons et saturation des molécules, 1281. — IV. La dépendance entre la saturation et la polarité des molécules. Composés de poids moléculaire élevé, 1292.
- Reiller (R.)**. Corrosion fissurante, 1608.
- Reiss (P.)**. Une burette à mise au zéro automatique, 569.
- Rémy-Genneté (P.)**. Rech. qual. de Mg, 369. — Sur l'introduction de la réaction de Schlagdenhauffen, dite à l'hypoiodite de magnésium dans la méthode générale analytique, pour la recherche de Mg, 666.
- Renaud (P.)**. Inhibition de l'act. de la vap. d'eau sur Na, théorie, 1253.
- Renn (P.)**. Sur le trichloro-1.1.1-propène-2, 11.
- Ribèreau-Gayon (J.)**. Phén. de réduct. ds. les vins, 953. — Ac. malique ds. les moûts et les vins de Bordeaux, 1276.
- Ribèreau-Gayon (J.) et Peynaud (E.)**. Teneurs en ac. citrique des moûts et des vins de Bordeaux, 226. — Principe d'une nouv. méth. de dos. de l'ac. malique, 227.
- Richard (G.)**. Etudes des cétones α -chlorées, 286.
- Riesz (E.)**. *Voy.* Battegay (M.).
- Righetti (M^{lle} Y.)**. Sur les dialcoyl-bétaino-acétates de menthyle-1, 1463.
- Robinet (P.)**. *Voy.* Cornubert, (R.).
- Roche (J.)**. Comp. et propr. de pigments respiratoires et class. zoologique, 829.
- Roche (J.)**. *Voy.* André (E.).
- Rodionow (W. M.) et Zvorykina (V. C.)**. Recherches sur l'électrolyse des acides aromatiques VII. L'électrolyse des semi-éthers-sels de l'acide phthalique, 840.
- Rugeot (L.)**. Du nb. atom. et de qqs. propr. phys. des éléments, 835.
- Rugeot (L.)**. *Voy.* Lemarchands (M.).
- Rumpf (P.)**. Préparation d'acides aminoalcoylsulfoniques en vue d'une étude physicochimique comparative, 871.
- Ruyer (A.)**. *Voy.* Bedos (P.).
- Rusicka (L.) et Stepp (W.)**. Ergebnisse der Vitamin und Hormonforschung, 723.

S

- Sabetay (S.)**. Note de Laboratoire. Sur un procédé simplifié d'oxymation analytique des aldéhydes et des cétones, 1419.
- Sabetay (S.)**. *Voy.* Naves (Y. R.).
- Sabetay (S.)**. *Voy.* Palfray (L.).
- Saint-Maxen**. *Voy.* Dubrisay (R.).
- Salmon-Legagneur (F.)**. Sur un nouvel isomère de struct. de l'ac. campholique : l'ac. β -campholique, 1591.
- Samdahl (R.) et Tur Christianaen**. Anesthésiques locaux dérivés des acides benzoylbenzolques, 1573.
- Sanfourche (A. A.)**. Le Phosphate neutre et l'hydroxyapatite de Li, 1669.
- Sannié (Ch.)**. Sur l'obtention du méthylcholanthrène à partir de l'acide cholique, 9, 260.
- Santoni (G.)**. *Voy.* Dumazert (C.).
- Saunier (M^{lle})**. *Voy.* Lemarchands (M.).
- Sause (R.)**. *Voy.* Perret (A.).
- Savelli**. *Voy.* Vignoli.
- Schmitt et Lecroq**. Attaque du Pb par les eaux d'alimentation de Rennes, moyen de correction, 1594. — Epuration des eaux résiduaires des distilleries de pommes, 1596. — Méc. d'attaque du fer par les eaux d'alimentation, 1597.
- Schmitt**. *Voy.* Cormier.
- Seigle**. Mn et S ds. les fontes et aciers. Emploi de CO, Na, pour désulfurer la fonte Thomas liq. à la sortie du haut fourneau. Conséquences pour le traitement en haut-fourneau de fer siliceux à basse teneur en fer, 1278.
- Senderens (J. B.)**. Notice nécrologique, 3.
- Seyewetz**. Renforcement des images argentiques en noir et en couleur par fix. de mat. color., 834.
- Silberstein**. *Voy.* Bertrand (G.).
- Sinn (V.)**. Rech. sur les réact. à la positive de l'accumulateur au Pb, 10.
- Souche (Z.)**. *Voy.* Canals (E.).
- Staebling (C.) et Rader (M.)**. Sur qqs. azolques dér. de l'hydroquinone, 11, 1171.
- Starkenstein (E.)**. Lehrbuch des pharmakologie, toxicologie und Arzneiverordnung, 1715.

Stepp (W.). *Voy.* Ruzicka (L.).
Ströbel (A.). *Voy.* Cornubert (R.).
Snard (G.). Procédé nouveau de
 prép. de ClOH, 218.
Sutra (R.). Formation du diacétone-
 d-glucose-diéthylmercaptal. Ciné-
 tique de la réaction, 1048.
Ssedrowics (J.). *Voy.* Centnerszwer
 (M.).
Saent-Giörgy (A.). Oxyd. biol., 1248.

T

Tabonry (F. J.). Filtrés pour l'étude
 des spectres Raman des liquides
 et des poudres, 1394.
Tanasescu (I.) et Iliescu (I.). Réactions
 photochimiques dans la série des
 dérivés *o*-nitrobenzylidène-acétals
 (XII). (*o*-Nitrobenzylidène-pen-
 taérythrite, di-*o*-nitrobenzylidène-
 pentaérythrite, tri-*o*-nitrobenzy-
 lidène-dulcité et di-*o*-nitrobenzy-
 lidène-adonite), 1446.
Tanasescu (I.) et Macarovici (H.). La
 sulfonation des hydrocarbures ary-
 liqués, à froid, 1126.
Tavernier (J.). *Voy.* Warcollier (G.).
Tehitchibabine (A. E.). Tautomérie
 des homologues de la pyridine.
 III. Nouvelles synthèses dans la
 série de la pyridine, 429. — IV.
 Nouvelles synthèses dans la série
 de la pyridine. Introduction des
 radicaux contenant d'autres élé-
 ments que le carbone et l'hydro-
 gène, 436.
Terem (Haldun N.). Sur l'oxydation
 des bronzes de glucinium, 589.
Thienlin (M¹¹⁶). Sur le syst. oxalate
 de Gl, oxalate de K, H₂O, 1256.
Thomas (P.). Manuel de Biochimie,
 216.
Thuret (J.). *Voy.* Griffon (H.).
Tian (A.). Remarque d'Ostwald
 sur évol. des syst., 829. — Véri-
 fication expérimentale de la re-
 marque d'Ostwald sur l'évolution
 des systèmes chimiques, 1030.
Tiollais (R.) et Berthois (L.). Les
 cacodylates du zinc. II. Etude
 cristallographique du cacodylate
 de zinc à 7 molécules d'eau, 73.
Tiollais (R.) et Pédrón (A.). Appareil
 pour l'obtention de temp. ctes.
 1599.
Torezin (J.). Comp. d'add. entre ni-
 trates de Mg ou Cd avec nitrates
 alcalins, 1256.
Travers (A.) et Diebold (R.). Réact.
 de la limaille de Fe et du carbure

de Fe sur l'iode et l'eau, 583,
 693. Act. de NO₂H sur Fe et CFe₂,
 583, 690.
Trillat (J. J.). Enregistrement au-
 tom. des phén. d'adsorp., 1261.
Trombe (F.). Surpresseur régulateur
 de pression, 710. — Four à rayons
 cathodiques à électrodes réglables,
 712. — Europium et son isolement
 1582.
Trombe (F.). *Voy.* Bouchonnet (A.).
Trochet (R.). Valences du C, 223, 468.

U

Urion (E.) et Brunel (H.). Sur qqs.
 ald. obtenus par crotonis. à partir
 du furfurole, 960. — Prod. de
 crotonisation furfurole et ald.
 benzolque, 1278.

V

Valdigué. Notice nécrologique, 949.
Valensi (G.). Phén. de corrosion
 sèche, 1255. — Appareillage à
 bagues indépendantes, 1414.
Valensi (G.) et Markowska (H^m D.).
 Vit. de neutral. de l'ac. benzoïque
 solide par NH₃ gaz, 948.
Valette (J.). *Voy.* Godchot (M.).
Valette (J.). *Voy.* Mousseron (M.).
Vallet (P.) et Bassière (M.). Sur les
 hydrates de sulfate de zinc, 546,
 574.
Vavon. Empêchement stérique, 1583.
Vavon et Anziani (P.). Oxim. des
 ald. et cétones par le chlorhydrate
 d'hydroxylamine en présence de
 quantités var. de HONa, 6.
Veibel (Stig) et Hauge (N.). Iden-
 tification et dosage des subs-
 tances à fonction carbonyle à
 l'aide de l'acide *p*-hydrazinohen-
 zoïque (*p*-carboxyphénylhydra-
 zine), 1506.
Veibel (Stig) et Lillelund (H.).
 Synthèses et propriétés de quel-
 ques alcoylglucosides-β. II. Glu-
 cosides des 5 alcools butyliques et
 des alcools pentylique, hexylique
 et heptylique tertiaires, 494. —
 La benzyle-isothio-urée et son
 application pour l'identification
 des acides organiques, 1153.

- Vell (M^{lle}).** Rythmicité de précipitation de quelques pyrophosphates, 1072. — Précipitation rythmique de l'iodate de plomb dans la gélatine et interprétation interfaciale des périodicités chimiques de structure, 1393.
- Velluz (M. et M^{me} L.).** Oxydes anthracéniques dissociables. — Etude de quelques dérivés du diphényl-9.10-anthracène, 192.
- Velluz (L.).** *Voy.* Dufraisse (Ch.).
- Velluz (M^{me} L.).** *Voy.* Dufraisse (Ch.).
- Vène (J.).** Synth. à partir des dér. bisulfoniques des esters β -aldéhyde-camphorique, 1593. — Sur les β -campholides monosubst. et les ac. alc. correspondants, 1595.
- Vessereaa (J.).** *Voy.* Lemarchands.
- Viallard (R.).** *Voy.* Champetier (G.).
- Vieles (P.).** Sur la diglycolimide et ses homologues, 1614.
- Vieles (P.).** *Voy.* Godchot (M.).
- Vieillefosse.** Rech. sur l'ac. sulfacétique et ses dér., 808.
- Vignoli et Ben Khaled.** Dos. Te par iodométrie, 831.
- Vignoli et Savelli.** Microdos. Se en, toxicologie, 832.
- Volmar et Mahler.** Sur qqs. thioémétiques bismuthés, 837. — Dos. Bids. comp. org., 838.
- Wieland (H.).** Principe de la migration de H 1233.
- Wiemann (J.).** Struct. des ions complexes donnés par les sol. de plusieurs halogénures de Cd et Hg. 1610.
- Wiemann (J.).** *Voy.* Delwaulle (M^{lle} L.).
- Wilhelm (J.).** *Voy.* Flatt (R.).
- Willemart (A.).** Recherches sur les oxydes anthracéniques dissociables : Influence des groupes aliphatiques en méso, 556.
- Willemart (A.).** *Voy.* Delépine (M.).
- Willey (E. J. B.).** Chocs de 2^e espèce, leur rôle en chimie et phys., 1081.
- Wohl (M^{lle} A.).** Recherches sur la structure des dérivés diazoaminés, 460.
- Wurmser (R.).** Pot. d'oxydo-réduct. des constituants électroactifs des cellules, 1248.

Y

- Yardin (H. E.).** Etude de l'act. des champignons inf. sur certains milieux, 1599.
- Yeu Ta.** *Voy.* Champetier (G.).

W

- Wahl (A.) et Livovschi (V.).** Homologues de l'oxindole, 8. — Sur les diméthylloxindoles, 653.
- Warcoilier (G.) et Tavernier (J.).** Rôle de l'acidité réelle ds. la prép. et la conserv. des cidres, 360. — Purification des vinasses de distillerie de pommes avant leur rejet ds. les cours d'eau, 360. — Métabolisme au cours du cycle de végétation des pommes, 361.
- Waterman (N. I.).** *Voy.* De Borst (M^{lle} C.).

Z

- Zappi (E. V.) et Labriola (R.).** Note préliminaire sur un nouveau radical libre et coloré, dérivé du cyanogène, 27.
- Zappi (E. V.).** *Voy.* Cannoni de Degiorgi (M^{me} A.).
- Zngravescen (I.).** *Voy.* Maxim (N.).
- Zvorykina (V. C.).** *Voy.* Rodionow (W. M.).
- Zwilling.** Propr. phys. de la pyridine et des dér. méthylés, 584. — Amines prim. du goudron à hte. t., 962.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

A

Accumulateurs. Rech. sur les réact. à la positive de l'accumulateur au Pb, 10.

Acénaphène (Benzo-4.5-) (Hydro-6.7.8.9-) (Tétra-) (Oxo-2-). Prép., propr., dér., 270.

— **(Hydro-6.7.8.9-) (Tétra-) (Oxo-2-) (Méthyl-1-).** Synth., propr., dér., 271.

Acétique (Ac.). Pyrolyse de l'ester n-butyl., 295.

— **(Acétyl-) (Ac.).** Sur la condensation de l'aldéhyde formique avec l'éther acétylacétique, 385, 409.

— **(Acétyl-) (Alcoylidène-) (Ac.).** Act. de CNH sur les esters, 1341, 1345.

— **(Acétyl-) (α -Méthyl-) (Ac.).** Condens. du formol avec l'ester éthyl., 1664.

— **(Acétyl-) (α -Méthyl-) (α -Méthylol-) (Ac.).** Ester éthyl., propr., dér., 1664.

— **(Acétyl-) (α -Méthylol-) (Ac.).** Ester éthyl., 405.

— **(Acétyl-) (Méthylol-) (α,α -Di-) (Ac.).** Ester éthyl., 386. — Diacétate de l'ester éthyl., 395.

— **(Dipropylamino-) (Ac.).** Ester menthyl., 1467.

— **(Méthyléthylamino-) (Ac.).** Ester menthyl., 1467.

— **(Méthylpropylamino-) (Ac.).** Ester menthyl., 1467.

— **(Méthylène-bis-acétyl-) (Méthylol-) (Ac.).** Ester éthyl., dér., 409.

— **(Méthylène-bis-acétyl-) (Méthylol-) (Di-) (Ac.).** Ester éthyl., dér., 421.

Acétique (sulfo-) (Ac.). Dér., 808.

Acétone. Prod. de condens. avec l'ac. phényl. pyruvique, 837.

— **(Anisal-) (Fural-).** Halochromie, 57.

— **(o-Chlorobenzal-) (Fural-).** Halochromie, 57.

— **(p-Diméthylaminobenzal-) (Fural-).** Halochromie, 57.

— **(Fural-) (p-Méthylbenzal-).** Halochromie, 57.

— **(Fural-) (o-Nitrobenzal-).** Halochromie, 57.

— **(Fural-) (m-Nitrobenzal-).** Halochromie, 57.

— **(Fural-) (p-Nitrobenzal-).** Halochromie, 57.

— **(Fural-) (Pipéronal-).** Halochromie, 57.

Acétophénone. Condens. avec l'ac. phénylpyruvique, 12.

— **(ω -Benzyl-) (Méthyl-) (ω -Di-).** Dér. de l'oxime, 990.

— **(Butyl-) (Méthyl-) (Di-).** Action de quelques organomagnésiens mixtes sur la semicarbazone de la diméthylbutylacétophénone, 207.

— **(ω -Butyl-) (Méthyl-) (ω -Di-).** Dér. de l'oxime, 990.

— **(Méthyl-) (ω -Tri-).** Dér. de l'oxime, 990.

Acétylène. Réact. du dimagnésien avec le chlorure d'acroléine, 1638.

Acides aminés. Précipitation des ac. diaminés par l'ac. phosphotungstique, 21. — Act. de la permutoite sur qqs. ac. aminés en sol. aq., 21. — Effet du chauffage à l'autoclave sur certains acides aminés en solution neutre et acide, 442.

Acides organiques. Emploi de la benzylisothiourée pour ident., 1153.

Acides sulfoniques. Préparation d'acides aminoalcoylsulfoniques en vue d'une étude physicochimique comparative, 871. — Nouv. mode d'obt. des ac. alcoyl-sulfoniques, 1585.

Acier. Contribution à l'action de la magnétite et de la rouille sur la

- corrosion de l'acier extra-doux en milieux humide, voisin de la neutralité, 187. — Dos. et récupér. de Mo ds. les aciers durs, 1550.
- Acridine.** Essais de photooxydation dans la série de l'acridine, 626. — Spect. absorp., 633.
- (*Phényl-9-*). Spect. absorp., 633.
- Acroléine.** Spect. Raman de qqs. dér. 836. — Etudes sur la transposition allylique. IX. Spectres Raman de quelques dérivés de l'acroléine, 915. — Réact. du dichlorure avec le dimagnésien de l'acétylène. 1638.
- Adonitol.** Dér., 1456. — Synth., propr., dér., 1638.
- Adsorption.** Enregistrement autom. des phénomènes, 1261.
- Alanine.** Méth. de dos. spécif. de l'alanine et de la somme sérine + ac. aspartique, 154. — Hydrol. en autoclave, 449.
- (*Phényl-*). Hydrol. en autoclave, 450.
- Alcaloïdes.** Sur la constitution de quelques alcaloïdes dérivés des alcaloïdes des quinquinas, 183.
- Alcools β -éthyléniques.** Scission en présence d'alumine vers 340-360, 1254.
- Aldéhydes.** Oximation par chlorhydrate de NH_2O en présence de HONa , 6. — Act. réduct. des benzylates alcalins, 8. — Struct. de qqs. dichloro- et dialcoxyald., 354. — Procédé simple d'oxim., 1419.
- Alliages.** — Etudes microchim., 1582.
- Allyle (β -Acétoxy-)** (Chlorure). Spect. Raman, 919.
- Allylidène** (Acétochlorure). Transpos. allyl., 256. — Prép., propr., isomér., 258. — Spect. Raman, 918.
- Allylidène** (Diacétate). Spect. Raman, 918.
- Allylique** (Alc.). Act. du nickel de Raney, 1592.
- Aluminium.** Passivité, 582.
- Amidons.** Pds. mol., 832.
- Ammodendrine.** Const., 29.
- (*N-Méthyl-*). Hydrogén. et hydrol., 36.
- Ammodendron.** Alcaloïdes, 29.
- Ammonium** (Perchlorate). Sur la décomposition thermique. I. Influence de la température sur la nature des produits qui se forment lors de l'oxydation de l'ammoniac, 170. — Partie expérimentale, 176.
- Amylène.** Dér. dirhodané, 224.
- Amylsulfonique** (*2-Amino-*) (Ac.). Prép., propr., dér., 886.
- Anahasine** (*rac-N-Méthyl-*). Hydrogén., 37.
- Analyse organique.** Identification et dosage des substances à fonction carbonyle à l'aide de l'acide *p*-hydrazinobenzolique (*p*-carboxy-phénylhydrazine), 1506.
- Analyse microélectrolytique.** Sur un micro-Frary, 576.
- Analyse titrimétrique.** Emploi de l'oxyd. chromique, 959.
- Anesthésiques.** Anesthésiques locaux dérivés des acides benzoylbenzoliques, 1573.
- Aniline** (*Chloro-3-*) (*Nitro-5-*). Prép. propr., dér., 1445.
- (*Chloro-3.5-*) (*Di-*). Prép., propr., dér., 1443.
- (*Chloro-2.6-*) (*Di-*) (*Nitro-4-*). Prép., propr., dér., 1443.
- Anisique** (Ald.). Chlorométhyl., 16.
- Anisol.** Condens. avec l'ald. monochloracét. en milieu chlorhydrique, 1273.
- (*p-Bromo-*). Emploi en synth. org., 15.
- (α -*Elhoxyméthyl-2-*) (*Méthylal-4-*). Prép., propr., dér., 226.
- (*Ethylolque-2.4-*) (*Di-*). Prép., propr., dér., 1601.
- (α -*Mélhoxyméthyl-2-*) (*Méthylal-4-*). Prép., propr., dér., 226.
- (*Méthylal-4-*) (*Méthylol-2-*). Prép., propr., dér., 16.
- (*Méthylol-2.4-*) (*Di-*). Prép. des monoéthers. oxydes, 225. — Hydrogén. des diéthers-oxydes, 954.
- Anthracène.** Recherches sur les oxydes anthracéniques dissociables : Influence des groupes aliphatiques en méso, 556. Spect. absorp., 633.
- (*Bromo-2-*) (*Hydroxy-9.10-*) (*Di-*) (*Phényl-9.10-*) (*Di-*). Prép., propr., dér., 193.
- (*Bromo-2-*) (*Phényl-9.10-*) (*Di-*). Prép., propr., dér., 194.
- (*Bromo-9.10-*) (*Di-*). Spect. d'absorp., 1635.
- (*Carbométhoxy-2-*) (*Phényl-9.10-*) (*Di-*). Prép., propr., dér., 196.
- (*Carbométhoxy-10-*) (*Phényl-9-*). Spect. absorp., 1637.
- (*Carboxy-2-*) (*Phényl-9.10-*) (*Di-*). Prép., propr., dér., 194.
- (*Carboxy-10-*) (*Phényl-9-*). Spect. absorp., 1637.
- (*Elhyl-9-*). Prép., photoxyde, photopolymère, 562.
- (*Elhyl-10-*) (*Méthyl-9-*). Prép., propr., photoxyde, 563.
- (*Hydro-9.10-*) (*Di-*). Prép., propr., photoxyd., 1076.
- (*Hydro-9.10-*) (*Di-*) (*Endo-9.10-*) (*Anhydrodicarboxy- α . β -éthylène-*). Prép., propr., dér., 1079.

— (*Hydro-9.10-*) (*Di-*) (*Endo-9.10-*) (*Anhydrodicarboxy- α . β -éthylène-*) (*Phényl-9-*). Prép., propr., dér., 1079.

— (*Hydro-9.10-*) (*Di-*) (*Endo-9.10-*) (*Anhydrodicarboxy- α . β -éthylène-*) (*Phényl-9-*). Prép., propr., dér., 1079.

— (*Hydro-9.10-*) (*Di-*) (*Endo-9.10-*) (*Anhydrodicarboxy- α . β -éthylène-*) (*Phényl-9.10-*) (*Di-*). Prép., propr., dér., 1080.

— (*Hydro-9.10-*) (*Di-*) (*Phényl-9-*). Prép., propr., photoxyd., 1077.

— (*Hydro-9.10-*) (*Di-*) (*Phényl-9.10-*) (*Di-*). Prép., propr., dér., photoxyd., 1078.

— (*Iodo-10-*) (*Phényl-9-*). Spect. absorp., 1636.

— (*Méthoxy-1.4-*) (*Di-*) (*Phényl-9.10-*) (*Di-*). Photoxyde, 1583.

— (*Méthoxy-9.10-*) (*Di-*). Spect. absorp., 1636.

— (*Méthyl-9-*). Prép., propr., photoxyde, photopolymère, 561.

— (*Méthyl-9.10-*) (*Di-*). Prép., photoxyde, 562.

— (*Nitro-9.10-*) (*Di-*). Spect. absorp., 1635.

— (*Phényl-9-*). Spect. absorp., 633.

— (*Phényl-*) (*ms-Di-*). Rech. spect. des formes act., 1628.

● (*Phényl-9.10-*) (*Di-*). Oxydes anthracéniques dissociables, étude de quelques dérivés, 192.

Anthranyle (*ms-Di-*). Essais de photooxydation dans la série, 600.

Anthraquinone (*Amino-*). Act. de BrCN, 358.

— (*Benzoylamino-1-*) (*Méthyl-*). Sur les comp. homonucléaires et leurs propr. tinctoriales, 1585.

Antipyrine. Spect. Raman, 1397.

Appareils. Dispositif permettant une ascension linéaire de la température d'un four en fonction du temps, 344. — Réchauffeur d'air électrique, 568. — Une burette à mise au zéro automatique, 569. — Soupape de sûreté contre les retours d'eau des trompes, 571. — Surpresseur régulateur de pression, 710. — Four à rayons cathodiques à électrodes réglables, 712. — Appareil pour la nitration de la cellulose par l'acide nitrique en vapeurs sèches, 715. — Appareil simplifié pour l'étude de la variation de la masse d'un corps, en fonction d'une température linéairement croissante, 965. — Régulateur de température à cellule photoélectrique, 1228. — Présent. d'un nouv. app. à usages multiples, 1264. — Rodages à

bagues indépendantes, 1414. — Appareil pour obt. de t. ctes, 1599.

rac-Arabite. Synth., propr., dér., 1638.

Arachide. Hydrogèn. sous p. réduite de l'huile, 1184.

Arginine. Hydrol. en autoclave du chlorhydrate, 453.

Arsenic. Teneur de qqs. eaux min. de l'Hérault, 365. — Le dosage de traces d'arsenic par hydrogénation électrolytique : étude expérimentale du mécanisme de la technique : comparaison à l'hydrogénation chimique, 1129. — As. ds. les eaux min. pyrénéennes, 1617.

Arsines. Méc. d'attaque par SO_4H^+ conc., 150.

Ascorbique (Ac.). Dos. par réduct. et par précipitation, 17.

l-Ascorbique (Ac.). Oxydation de l'acide l-ascorbique en présence d'ammoniaque ou d'amines primaires, 938.

Aspartique (Ac.). Désamin., 445.

Assemblée générale. Compte rendu, 7.

Auxochromes. Définition structurale des auxochromes et des chromophores, 1033.

Asote. Act. sur la vap. d'eau ds. l'arc élect., 1690.

Asotés (Composés). Stéréoisomérisation, 819.

Azoteux (Ac.). Act. sur fer et FeC, 583.

Azoteux (Ac.). Etude de l'action de l'acide azoteux sur les solutions d'iodure de potassium, 64.

Asotique (Ac.). De l'action de NO_2H sur le fer et sur le carbure de fer, 690. — Prétendue réact., avec SeO_2 , 1264.

B

Bactéries propioniques. Respiration et ferment., 1589.

Barboteur. Nouveau modèle, 1594.

Baryum (Arséniate). Etude du syst. $\text{As}_2\text{O}_3\text{-BaO-H}_2\text{O}$ à 17° C., 1252, 1472.

Benzène. Spect. absorp., 633. — Cinét. combust. lente, 807. — Appl. des théories des réact. à chaînes à la combust. lente de C_6H_6 , 945. — Struct., 1616.

— (*Amino-3.5-*) (*Di-*) (*Fluoro-1-*). Prép., propr., dér., 1441.

— (*Bromo-*) (*Méthyl-*) (*Penta-*). Sur le magnésien, 1011.

- (*Chloro-1-*) (*Nitro-3.5-*) (*Di-*). Prép., propr., dér., 1444.
- (*Chloro-3-*) (*Fluoro-1-*) (*Nitro-5-*). Prép., propr., dér., 1441, 1445.
- (*Chloro-1.3-*) (*Di-*) (*Nitro-5-*). Prép., propr., dér., 1443.
- (*Chloro-3.5-*) (*Di-*) (*Fluoro-1-*). Prép., propr., dér., 1441, 1444.
- (α,β -*Dichloréthyl-*) (*p-Méthoxy-*). Synth., propr., dér., 1273.
- (*Furfuryl-2-*) (*Méthoxy-1-*). Prép., propr., dér., 1152.
- (*Hydroxy-1.2.4-*) (*Tri-*) (*Rhodano-3.5.6-*) (*Tri-*). Prép., propr., 1605.
- (*Hydroxy-1.2.3.4-*) (*Tétra-*); **Apionol**. Prép., propr., dér., 1604.
- (*Hydroxy-1.2.4.5-*) (*Tétra-*). Prép., propr., dér., 1604.
- (*Hydroxy-*) (*Hexa-*). Prép., propr., dér., 1605.
- (*Méthoxy-1-*) (*Tétrahydro-furfuryl-2-*). Prép., propr., dér., 1153.
- Benzène (Azo-)** (*Hydroxy-2.5-*) (*Di-*). Dér., color., 1174.
- Benzène (Diazol-1-)** (*Chloro-3-*) (*Nitro-5-*). Fluoborate, 1445.
- (*Chloro-3.5-*) (*Di-*). Fluoborate, 1443.
- Benzène-sulfonique** (Ac.). Prép. à froid., 1127.
- (*Bromo-4-*) (Ac.). Prép. à froid, 1128.
- (*Chloro-4-*) (Ac.). Prép. à froid, 1128.
- Benzidine**. Spect. absorp. de ce corps et de son chlorhydrate, 888.
- Benzolque** (Ac.). Vit. neutral. par NH_3 gaz., 948. — Amide : spect., 1212.
- (*Acétoxy-2-*) (*Allyl-3-*) (Ac.). Prép., propr., dér., 1361.
- (*Acétoxy-2-*) (*tert-Butyl-3-*) (*Méthyl-6-*) (Ac.). Prép., propr., dér., 1362.
- (*Benzoyl-*) (Ac.). Anesthés. dér., 1573.
- (*Benzoyl-2-*) (*Cyanamido-5-*) (Ac.). Prép., propr., 359.
- (*Benzoyl-2-*) (*Cyanamido-6-*) (Ac.). Prép., propr., 359.
- (*Méthyl-2-*) (*Nitro-3.5-*) (*Di-*) (Ac.). Prép., propr., dér., 1355.
- Benzoïque** (Ald.). Dér. de l'oxime, 989. — Dér. par crotonisation, 1278.
- (*Bromo-5-*) (*Méthoxy-2-*) (Ald.). Prép., propr., dér., 15.
- (*Méthylènedioxy-3.4-*) (Ald.). Dér. de l'oxime, 990.
- Benzonitrile** (*Amino-5-*) (*Méthyl-2-*). Prép., propr., dér., 1356. — Quelques bases Schiff dérivés, 1487.
- (*Méthyl-2-*) (*Nitro-5-*). Rech., 1350. Prép., propr., dér., 1354.

- Benzophénone**. Dér. de l'oxime, 990.
- (*Amino-2-*). Prép. propr., dér., 39.
- (*Méthoxy-4-*) (*Méthyl-4'-*). Dér. de l'oxime, 990.
- (*Méthylènedioxy-3.4-*). Dér. de l'oxime, 990.
- Benzylque** (*Bromo-5-*) (*Méthoxy-2-*) (Ac.). Prép., propr., dér., 15.
- (*Méthoxy-2-*) (*Méthyl-5-*) (Ac.). Ethers oxydes, 955.
- Bétaine-acétique** (*Alcoyl-*) (*Di-*) (Ac.). Sur les dialcoylbétalno-acétates de menthyle-1, 1463.
- (*Ethyl-*) (*Méthyl-*) (Ac.). Ester menthyl., 1469.
- (*Méthyl-*) (*Di-*) (Ac.). Ester menthyl., 1468.
- Bibliographie**. Fluorescence en biochimie, 113. — Traité de chimie org., 114. — Chimie générale 115. — Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, VIII, 215. — Manuel de Biochimie, 216. — Une nouv. théorie électron. des réact. org., 346. — Réact. des hydrocarbures purs, 348. — Précis de chimie org., 572. — Chimica generale ed inorganica, 719. — Lehrbuch der physikalischen chemie, 719. — Mikromethodik, 720. — Katalatische Umsetzung in homogenen und enzymatischen systemen, 720. — Perspective in biochemistry, 721. — Ergebnisse der Vitamin und Hormonforschung, 723. — Gmelins Handbuch der anorganischen chemie : K, Rb, Mg, 941. — Organische fällungsmittel in der quantitativen analyse, 942. — Méth. d'analyse des prod. sidérurgiques appliquées à l'étalonnage des échantillons types, 942. — Kurze Lehrbuch der Enzymologie, 942. — Physikalische methoden in chemischen laboratorium, 943. — Rech. théor. et expériment. sur la métallurgie therm. du zinc. 944. — Einführung in die quantenchemie, 944. — Chocs de 2^e espèce, leur rôle en chimie et phys., 1081. — Pples. act. directes et indirectes de l'électrochimie à l'industrie org. moderne, 1083. — Cours de chimie industrielle, t. V, 1083. — Systematic org. chemistry : Modern methods of prep. and estimation, 1231. — Leçons de philosophie chim., 1425. — Théorie, mesure et appl. du p^H , 1426. — Leitfaden für die Röntgenographische untersuchung von Kristallen, 1427. — Gmelins Handbuch der anorganischen chemie : K, Cs, Mg, Ru, 1428. — Le Gai-

- lium. un exposé crit. des résultats et des contributions expérimentales, 1428. — Spectrochemical abstracts, 1933 - 1937, 1580. — Tableau des réact. pour l'analyse min., 1714. — Vitamines et Hormones, 1714. — Lehrbuch der Pharmakologie, Toxicologie und arzneiverordnung, 1715. — Potentiometrie, 1715. — Précis de technologie et de chimie industrielle, 1715.
- Biochimie.** Manuel, 216.
- Bismuth.** Des ail. Mn-Bi, 343. — Dos. volum. org., 838. — Titrage alcalim., 1279.
- Blé noir.** Dos. de la farine de riz ds. la farine de blé noir, 1599.
- Bore.** Recherches sur la présence et la répartition du bore dans les gisements de sels potassiques d'Alsace, 69. — Sur la répartition du bore dans les organes du Lis blanc, 1069.
- Bronzes.** Sur l'oxydation des bronzes de glucinium, 589.
- Bulletin de la société chimique.** Rapport sur l'activité, 817.
- Butanolque (Bromo-4-) (Ethoxy-3-) (Ac.).** Ester éthyl., 1559.
- (Chloro-4-) (Ethoxy-3-) (Ac.). Ester éthyl., 1559.
- (γ -1-Naphtyl-) (Ac.). Prép., propr., dér., 269.
- (Phényl-) (Ac.). Amide : spect., 1211.
- Butène-1 (Chloro-3-) (Acetoxy-1-).** Spect. Raman, 919.
- Butène-2.** Dér. dirhodané, 224.
- Butylkarbinol (Sec.) (Ethyl-).** Prép., propr., dér., 1124.
- (n-Propyl-). Prép., propr., dér., 1122.
- Butylsulfonique (δ -Amino-) (Ac.).** Prép., propr., dér., 885.
- Butyrique (Iso-) (Amino-) (Ac.).** Hydrol. en autoclave, 450.
- C**
- Cadmium (Azotate).** Comp. d'add. avec nitrates alcal., 1256.
- Cadmium (Halogénures).** Struct. des ions complexes, 1610.
- Cadmium (Iodure).** Etude par le Raman des sol., 1258.
- Cadmium (Oxyde).** Stab. par insertion d'atomes de Cd ds. son réseau 1608.
- Cadmium (Perchlorate).** Solub. ds. l'eau, 959.
- Calcium.** Iodures organocalciques, 895.
- Calcium (Carbonate).** Solub. ds. sels d'Am, 806.
- β -Campholides.** Dér. monosubst. et ac. aic. dér., 1595.
- Campholique (Ac.).** Nouv. isomère de struct. : l'ac. β -campholique, 1591.
- Camphorique (Ac.).** Sur quelques N-alcoylamides camphoriques, 201.
- Camphorique (Ac. β -Ald.).** Synth. à partir des dér. bisulfoniques des esters, 1593.
- Camphorol (Hydro-) (Di-).** Déshydrat. des 2 stéréoisomères et struct. de la cétone corr., 1613.
- Camphoroue.** Hydrogén. catal., 362.
- Cancers. Voy. aussi Tumeurs.** Lipides des tumeurs et la rapidité de croissance des cancers, 367. — Sur les lipides des tissus néoplasiques et des tissus sains aux dépens desquels se développe la tumeur, 1622.
- Caoutchouc.** Qqs. propriétés caractéristiques des caoutchoucs artificiels, 91.
- Carbomésyle.** Prép., propr., dér., 656.
- Carbone.** Valences, 223, 468.
- Carbone (Oxyde).** Combust. hétérogène des mél. avec H et O, 153.
- Carbostyrile (Hydroxy-4-).** Rech., 228.
- Catalyse.** Sur la catal. par les métaux divisés et prép. à basse t., 946. — Rôle des add. de métaux alcalins ds. les catal. au fer utilisés ds. la synth. Fischer, 1609.
- Cellules.** Pot. oxydo red. des constituants électro-actifs, 1248.
- Cellulose.** Réact. d'échange avec D₂O hydrat., 576, 1042. — App. pour nitrification, 715.
- Césium (Deutéériure).** Prép. et p. dissoc., 573.
- Césium (Hydruire).** Prép. et p. dissoc., 573.
- Cétones.** Oximation par chlorhydrate de NH₃O en présence de HONa, 6. — Passage d'une cétone aliphatique α -éthylén. à une cétone cyclobutanique intranucléaire, 13. — Condens. par les chlorures d'ac., 14. — La préparation de quelques cétones furaniques à plusieurs doubles liaisons éthyliéniques, 49. — L'halochromie de quelques cétones furaniques et pyrrolyques à doubles liaisons conjuguées, 57. — Etudes des cétones α -chlorées, 286. — Procédé simple d'oxim., 1419. —

- Condensation des cétones par les chlorures d'acides, la présence de chlorures métalliques, 1478.
- Champignons.** Etude de l'act. des champignons inf. sur certains milieux, 1599.
- Charbons actifs.** Etudes sur les charbons actifs industriels. Influence de l'humidité sur la vitesse d'absorption de la chloropicrine, 1509.
- Chaulmoogrique** (Ac.). Ind. non satur., 1208.
- Chimie analytique.** Note sur la méthode chlorométrique de Pontius, 1458, 1587.
- Chimie biologique.** Act. de la lumière solaire sur l'ind. d'iode des lipides totaux, des ac. gras, des ac. gras phosphatidiques, 368. — Oxydation biologique, 1248.
- Chimie organique.** Traité de V. Grignard, 114. — Synthèse de dérivés aromatiques polynucléaires à structure linéaires, 306. — Pou. oxyd. de qqs. sulfochlorures et chlorosulfates, 357. — La sulfonation des hydrocarbures arylliques, à froid, 1126. — Action de l'acide cyanhydrique sur les esters alcoylidénacétylacétiques. I. Préparations d'acides γ -cétones- α -substitués, 1341. II. Préparations de diacides butyrolactoniques, 1345. — Sur quelques nouveaux dérivés fluorés aromatiques, 1441. — Déshalogén. de qqs. comp. bromés par le Ni de Raney, 1600. — Sur la diff. de réactivité de OH ds. les alc., phénols, naphthols, 1607.
- Chimie Physique.** Résultats les plus récents ds. la détermination des pds. mol. et atom. par la méth. des dens. limites, 152. — Extension de la loi Carlsohn à l'état cristallin, 277. — Pesées continues et t. linéairement croissante, 352, 675. — Remarques d'Ostwald sur l'évol. des syst., 829, 1030. — Quelques considérations complémentaires sur les groupes chimiques correspondants 1321. — Opalescence crit. des mél. tern. hétérogènes, 1585.
- Chimie végétale.** Sur une intervention insoupçonnée de l'industrie des engrais dans la diminution de fertilité des sols, 701. — Evaluation de la partie utile de la matière organique des sols et classement en éléments d'oxydabilité différente, 1529.
- Chloraperfoliata** L. Teneur et répartition de Mn et Ti, 824.
- Chlorhydrique** (Ac.). Etude par absorp. IR des sol. org., 152.
- Chloropicrine.** Infl. de l'humidité sur l'adsorp. par charbons act., 1509.
- Cholanthréne** (Méthyl-). Prép. à partir de l'ac. cholique, 9, 260.
- Chrome** (Oxyde). Act. de Mg sur Cr₂O₃, 567. — Dépôt d'oxyde de chrome sur le magnésium, 1522.
- Chromophores.** Dif. struct. des auxochromes et des chromophores, 1033.
- Cidres.** Rôle de l'acidité réelle ds. la prép. et la conserv. des cidres, 360. — Purification des vinasses de distillerie de pomme avant leur rejet ds. les cours d'eau, 360.
- Cinnamique** (Ac.). Ind. de non satur. ds. la série, 1200.
- Cinnamique** (Aic.). Act. du Ni de Raney, 1592.
- Citrique** (Ac.). Teneurs des vins et des moûts de Bordeaux, 226.
- Cobalt.** Recherches sur les complexes de Werner. Absorption et activité optique de composés du cobalt à deux noyaux, 105.
- Cobalt** (Tellurates). Rech., 1380.
- β -Collidine.** Condens. avec l'éther β -chloréthyl., 441.
- Colophane.** Colophane et ac. résiniques, 1584. — Essence de cracking, 1605.
- Colorantes** (Matières). Nouv. synth. des colorants de Pechman, 1245. — Const. et solidité au débouillissage alcalin des colorants naph-tazoles, 1583. — Mat. color. aziniques dér. de la naphthaline, 1655.
- Commission des Finances.** Rapport des comptes 1937, 809.
- Complexes.** Aperçus récents sur la stéréochimie des complexes min., 354, 725. — Complexes métallipériodique, 582. — Contribution à l'étude des complexes, 1020, 1587.
- Conférences.** Aperçus récents sur la stéréochimie des complexes min., 725. — Nos idées récentes sur les états de surf. des métaux, 839. — Principes de la migration de H, 1233. — Phénom. d'oxydation et de réduct. ds. l'électrol. par étincelle, 1245. — Fixation labile de O au C, 1247. — Pot. d'oxydo-réduct. des constituants électroactifs des cellules, 1248. — Oxydations biol., 1248. — Phénomènes de corrosion sèche, 1255. — Rôle des mesures ds. l'évolution de la chimie, 1256. — Qbs. aspects de la chimie du deutérium, 1257. — Enregistrement autom. des phénomènes d'adsorp., 1261. — Une étape vers la découverte des gaz, air vital, principe de combust., 1278. — Le manganèse

- et le S ds. les fontes et les aciers. Emploi de CO_2Na , pour désulfurer la fonte thomas liq. à la sortie du haut-fourneau. Conséquences pour le traitement en haut-fourneau du minerai de fer siliceux à basse teneur en fer, 1278. — Phén. d'oxyd. et de réduct. ds. l'électrol. par étincelle, 1429. — Empêchement stérique, 1583. — Colophane et ac. résiniques, 1584. — Diffract. des électrons et struct. des surf. travaillées, 1589.
- Corrosion.** Phén. de corrosion sèche, 1255. — Notion de probabilité, 1260. — Corrosion fissurante, 1608.
- Connarine.** Ind. non satur., 1205.
- o-Crésol** (*Rhodano-6-*). Prép., propr., 1604.
- m-Crésol** (*Rhodano-6-*). Prép., propr., 1604.
- p-Crésol** (*Rhodano-3-*). Prép., propr., 1604.
- Crotonique** (*Halogéno-4-*) (Ac.). Action de l'éthylate de sodium sur les halogéno-4-butène-2 oates d'éthyle (γ -halogéno-crotonates), 1552.
- Crotonique** (Ald.). Sur le dimère de l'aldéhyde crotonique. Hydrogénation catalytique de l'acide correspondant et transposition de sa double liaison par le nickel, 325, 350.
- Crotylidène** (Diacétate). Spect. Raman, 919.
- Cryoscopie.** Cryos. en sol. salines, 957.
- Cuivre.** Teneur de qqs. eaux min. françaises, 364. — Dépôt. électrol. en présence de sels de Fe, 948. — Dos. électrol. en présence de sels complexes, 948.
- Cuivre** (Séléniate). Pyrolyse, 1263.
- Coivre** (Sélénite). Pyrolyse, 1263.
- Cyanhydrique** (Ac.). Act. sur les esters alcoylidenacétylacétiques, 1341, 1345.
- Cyanogène.** Act. sur HgO , 200. — Rech. et dos. de petites quant. de CN en présence de CNH , 1586.
- Cyanurique** (Ac.). Bromure, 359.
- Cyclanes.** Dér. dihalogénés, 24. — Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclanique, I, 509. — II. Combinaisons monobenzylidéniques stéréoisomères, 513. — III. Benzylidène- α -méthylcyclopentanones et cyclohexanones stéréoisomères, 520. IV. Combin. benzylidéniques stéréoisomères d' α -benzyl- et d' α -isopropylcyclopentanones. Combinaisons benzylidéniques d' α , α -dialcoylcyclanones. Altération des combinaisons benzylidéniques, 534. — V. Combinaisons dibenzylidéniques stéréoisomères, 1490. — VI. Dibenzylidène cycloheptanones stéréoisomères. Action du rayonnement ultra-violet sur les diarylidène-cyclanones, 1501.
- Cyclanones.** Oximes, 580.
- Cyclanones** (*Benao-*). Déformation des angles valentiels d'après les spectres d'absorption, structures des benzocyclanones, de leurs oximes et des benzocyclènes, 848.
- Cyclènes** (*Benzo-*). Struct., 848.
- Cycloheptanone** (*Benzai-*) (*Di-*). Isomères, 581. — Stéréoisomérisation, 1491. — Prép., propr., dér. isomérisation, 1502. — Act. des U. V., 1504.
- (*Méthyl-2.2.4-*) (*Tri-*). Prép., propr., dér., 1263.
- (*Méthyl-2.2.6-*) (*Tri-*). Prép., propr., dér., 1263.
- Cycloheptène.** Infl. subst. sur fréq. Raman, 1625.
- Cyclohexadiène-1.3.** Bibromure st., monoépoxyde, 950.
- Cyclohexane** (*Acétyl-3-*) (*Méthyl-1.3-*) (*cis-Di-*). Prép., propr., dér., 1262.
- (*Acétyl-3-*) (*Méthyl-1.3-*) (*cis-trans-Di-*). Prép., propr., dér., 1262.
- (*Epoxy-*). Spect. Raman de ce corps et de ses dér., 81.
- (*Epoxy-2.3-*) (*Méthyl-1.3-*) (*Di-*). Prép., propr., 1620.
- (*Epoxy-3.4-*) (*Ethyl-3-*) (*Méthyl-1-*). Prép., propr., 1620.
- (*Epoxy-3.4-*) (*Méthyl-1-*). Prép., propr., 1620.
- (*Epoxy-3.4-*) (*Méthyl-1-*) (*Propyl-3-*). Prép., propr., 1620.
- (*Epoxy-3.4-*) (*Méthyl-3.4-*) (*Di-*). Prép., propr., 1620.
- (*Ethyl-1-*) (*Méthyl-3-*). Prép., propr., 1619.
- (*Méthyl-*). Dér. monohalogénés, 1265.
- (*Méthyl-1-*) (*act-Méthylène-3-*). Prép., propr., dér., 1620.
- (*Méthyl-3-*) (*Propyl-1-*). Prép., propr., 1619.
- (*Méthyl-1.3-*) (*Di-*). Prép., propr., dér., 1619.
- (*Rhodano-*) (*Di-*). Prép., propr., 225.
- Cyclohexane-diol-1.2.** Prépar. des éthers, 1266. — Désalcoyl., 1267.
- Cyclohexanol-1** (*Amino-2-*) (*Méthyl-4-*). Prép., propr., 1620.
- (*Amino-2-*) (*Méthyl-2.4-*) (*Di-*). Prép., propr., 1620.
- (*Bulyl-1-*) (*Méthyl-3-*). Prép., propr., dér., 1618.

- (*Chloro-2-*). Infl. réciproque des subst., 23.
- (*Ethyl-1-*) (*Méthyl-3-*). Prép., propr., dér., 1618.
- (*Méthyl-3-*). Prép., propr., dér., 1618.
- (*Méthyl-1.3-*) (*Di-*). Prép., propr., dér., 1618.
- (*Propyl-1-*) (*Méthyl-3-*). Prép., propr., dér., 1618.
- Cyclohexanol-1-carbonique-1** (*Méthyl-2-*) (Ac.). Obt. des 2 ac. stéréoisomères, 1612.
- Cyclohexanone** (*Benzal-*) (α -*Méthyl-*). Stéréoisomères, 520.
- (*Benzal-2-*) (*Méthyl-6-*). Prép., propr., dér., 514.
- (*Benzal-*) (*Di-*). Stéréoisomérisation, 1491. — Act. des U. V., 1504.
- (*Chloro-2-*). Infl. réciproque des subst., 23.
- (*Chloro-2-*) (*Méthyl-4-*). Act. de HOK en mél. alc. et du méthylate de Na, 1268.
- (*Méthyl-2-*) (*Propyl-2-*). Combin. benzylién., 543.
- (*Méthyl-2.2.6.6-*) (*Tétra-*). Prép., propr., dér., 99.
- Cyclohexène**. Spect. Raman de ce corps et de ses dér. 1, 80. — Infl. subst. sur fréq. Raman, 1625.
- (*Bulyl-1-*) (*Méthyl-3-*). Prép., propr., dér., 1619.
- (*Ethyl-1-*) (*Méthyl-3-*). Prép., propr., dér., 1619.
- (*Méthyl-3-*). Prép., propr., dér., 1619.
- (*Méthyl-1.3-*) (*Di-*). Prép., propr., dér., 1619.
- (*Propyl-1-*) (*Méthyl-3-*). Prép., propr., dér., 1619.
- Cyclohexyl-isopropylpinacone** (*Méthyl-3-*). Déshydrat., 22.
- Cyclopentane** (*Epoxy-1.2-*). Spect. Raman de ce corps et de ses dér., 82.
- (*Epoxy-3.4-*) (*Méthyl-1-*). Prép., propr., dér., 22.
- (*Ethyl-*) (*Méthyl-*). Spect. Raman des dér. cis et trans, 1330.
- (*Ethyl-*) (*Di-*). Spect. Raman des dér. cis et trans, 1330.
- (*Méthyl-*) (*Propyl-*). Spect. Raman des dér. cis et trans, 1330.
- (*Méthyl-*) (*Di-*). Spect. Raman des dér. cis et trans, 1330.
- Cyclopentane-diol-1.2**. Obt. des éthers, 1266. — Désalcoyl. des éthers par SO_2H_2 , 1267.
- Cyclopentaool** (*Ethyl-*) (*Di-*). Spect. Raman des dér. cis et trans, 1331.
- (*Méthyl-*) (*Propyl-*). Spect. Raman des dér. cis et trans, 1331.
- (*Méthyl-*) (*Di-*). Spect. Raman des dér. cis et trans, 1331.

- Cyclopentanolone** (*Méthyl-*). Sur la var. du goudron de bois, 150.
- Cyclopentanone** (*Benzal-*) (α -*Méthyl-*). Stéréoisomères, 520.
- (*Benzal-2-*) (*Benzyl-5-*). Prép., propr., dér., 516, 534.
- (*Benzal-2-*) (*Isopropyl-5-*). Préparation, propr., dér., 517. — Stéréoisomères, 541.
- (*Benzal-2-*) (*Méthyl-5-*). Prép., propr., dér., 515.
- (*Benzal-*) (*Di-*). Stéréoisomérisation, 1491. — Act. des U. V., 1504.
- (*Benzyl-*) (α , α -*Di-*). Equil., 582.
- (*Isopropyl-2-*) (*Méthyl-2-*). Dér. benzylién., 518, 543.
- (*Méthyl-2-*) (*n-Propyl-2-*). Dér. benzylién., 518.
- (*Méthyl-2.2-*) (*Di-*). Dér. benzylién., 518, 543.
- (*p-Tolylidène-*) (*Di-*). Prép., propr., dér., 1491.
- Cyclopentène**. Spect. Raman de ce corps et de qqs. dér. alcoylés, 83. — Infl. subst. sur fréq. Raman, 1625.
- Cyclopentène-1-ol-2-one-3** (*Méthyl-1-*). Rech., 355.
- Cyclopropane-carboxylique** (*Ethoxy-2-*) (Ac.). Ester éthyl., 1560.
- Cystéine**. Transf. ferment. en alanine, existence d'une sulphydryl-réductase, 963.
- Cystine**. Hydrol. en autoclave, 450.
- Cytisine**. Spect. absorp. U. V., 221.

D

- Décylsulfonique** (α -*Amino-*) (Ac.). Prép., propr., dér., 887.
- Densité**. Déterm. rapide et exacte de Dt d'un liq. à la balance aérom., 833.
- Désulfurase**. Rech., 15.
- Dentérium**. Qqs. aspects de sa chimie, 1257.
- Dianthranyle-9.9'**. Photoxyd., 605.
- (*Phényl-10.10'*) (*Di-*). Prép., propr. photochim., 608.
- Diastases**. Transf. de la cystéine en alanine, existence d'une sulphydryl-réductase, 963.
- Diazaminés (Dérivés)**. Recherches sur la structure, 460.
- Diffraction des électrons**. Etude de la struct. des surf. travaillées, 1589.
- Diglycoliques** (Ac.). Imide et ses homologues, 1614.

Dilaotylique (Ac.). Sur une tentative d'obt. d'un diac.-éther opt. act. en milieu asym., 1535, 1614.
Dinaphtyle-2.2. Dér., 162.
Diphényle. Prép., propr., spect., 890.
Dnleitol. Dér., 1455.

E

Eau. Act. de N sur vap. d'eau ds. l'arc élect., 1690.

Eau de cristallisation. Etude par le spect. Raman, 1615.

Eau lourde. Réact. échange avec cellulose, 576, 1042. — Remarque sur le spectre d'absorption de l'eau lourde dans le proche IR, 929.

Eaux. Echange d'ions par les échangeurs-capturs d'ions org. (allations) et leur appl. à la product. de l'eau dite « absolue », 1254. — Dos. rapide du fer ds. les eaux minérales et d'alimentation, 1269. — Attaque du Pb par les eaux d'aliment. de Rennes, moyen de correction, 1594. — Epuration des eaux résiduaires de distilleries de pommes, 1596. — Méc. d'attaque du fer par les eaux d'alimentation, 1597. — As. ds. les eaux min. pyrénéennes, 1617.

Eaux minérales. Teneur en Cu, 364. — As. de qqs. eaux de source de l'Hérault, 365.

Electrochimie. Obt. de sels bas. par électrolyse par étincelle, 5. — Phén. d'oxyd. et réduct. ds. l'électrol. par étincelle, 1245. — Phén. d'oxyd. et de réduct. ds. l'électrol. par étincelle, 1429.

Electronique. Rel. entre l'électron, le photon et les radiations lumineuses, 351.

Eléments. Nb. atom. et propr. phys., 835.

Emétiques. Sur qqs. thioémétiques bismuthés, 837.

Empêchement stérique. L'empêchement stérique. II. Indice de non-saturation dans la série cinnamique, 1200. — III. Indice de non-saturation dans la série cyclopenténique, 1207. — Conférence, 1583.

Erythrène-glycols. Déshydrat. de qqs. homologues, 1253.

Esters. Contribution à l'étude de la pyrolyse des éthers-sels en présence du chlorure d'aluminium, 295.

Ethanol (β -Diéthylamino-). Anesthésiques dér., 1576.

Ethanolamine (Tri-). Iodomercurate, 1694.

Ethylèneglycol (Di-) (Méthyl-) (β . β -Di-) (Méthyl-) (α . α -Tétra-). Rech., 364.

Ethylidène (Diacétate). Spect. Raman, 918.

Enropiam. Isolement, propr., 1582.

F

Farines. Dos. de H₂O et de N, 1272, 1365, 1374. — Dos. de la farine de riz ds. la farine de blé noir, 1599. — Dos. des graisses, 1606.

Fer. Act. de NO₂H, 583, 690. — Sur la réaction de la limaille de fer, et du carbure de fer sur l'iode et l'eau, 583, 693. — Dos. rapides ds. les eaux min. et d'alimentation, 1269. — Méc. d'attaque par les eaux d'aliment., 1597.

Fer (Carbure). Réact. de la limaille de fer et du carbure de fer sur I+H₂O, 583, 693. — Act. de NO₂H, 583, 690.

Fer (Oxydes). Paramètre de FeO pur, 587. — Propr. des oxydes cub. provenant de l'oxyd. des magnétites subst., 1611.

Fluorescence. Fluorescence en biochimie, 113.

Fondation Le Bel. Compte rendu de 1937, 819.

Formique (Ald.). Condens. avec l'éther acétylacétique, 385, 409.

Furan. Hydrogénation du noyau furanique à l'aide du nickel de Raney. Application à la préparation des époxydes 1-4 (alcoyltétrahydrofurans). Dibromures 1-4, 1053.

Furan (Benzo-) (Iso-) (Phényl-) (Di-). Isomères formés par diènesynthèse dans la série du diphenylisobenzofuran. — Leur transformation en diphenyl-1.4-naphthalène, 502.

Furfurole. Obt. de qqs. ald. par crotonisation, 960. — Dér. par crotonisation, 1278.

Furfuryle (Bromure). Condensation avec le phénate de sodium, 1148.

Furfurylique (Alc.). Act. du Ni de Raney, 1592.

Furylcarbinol (Hydro-) (Tétra-) (Méthyl-). Sur un agrandissement de cycle accompagnant la déshydratation, 919.

Furyléthylène. Prép., propr., hydrogén., 1058.
Furfuryliques (Alc.). Sur qqs. éthers phénol., 1597.

G

Gaiacol. Ether furfuryl., 1597.
Gaz. Une étape vers leur découverte, Air vital, principe de combust., 1278.
Gaz rares. Recherches sur l'inertie et l'activité chimique des gaz rares. I. Observations sur la théorie de la nulivalence. Le problème général de l'activation chimique des gaz rares, 1085. — II. Obtention des composés stables par l'action de l'hélium sur le platine, activées par évaporation cathodique, 1092. — III. Comparaison des propriétés des composés hélium-platine avec celles du système hydrogène-platine et celles des composés qui forment l'oxygène et le nitrogène avec le même métal, 1106.
Géraniolène (Méthyl-). Prép., pyrolyse, 1588.
Glucinium. Oxyd. des bronzes, 589.
Glucinium (Oxalate). Sur le syst. avec oxalate $K + H_2O$, 1256.
Glucose. Ferment par les bactéries propioniques, 154. — Ind. Br, 578.
Glucose (Acétone-) (Di-). Formation du diacétone-*d*-glucose-diéthyl-mercaptop. Cinétique de la réaction, 1048.
Glucoside (β -*n*-Butyl-). Prép., propr., dér., 495.
 — (β -*d*-Diméthyléthyl-carbinyl-). Prép., propr., dér., 499.
 — (β -Isobutyl-). Prép., propr., dér., 495.
 — (β -*d*-Méthyl-diéthyl-carbinyl-). Prép., propr., dér., 500.
 — (β -*d*-Méthyléthyl-carbinyl-). Prép., propr., dér., 496.
 — (β -Naphthylamino-). Rech., 970.
 β -Glucosides. Synthèses et propriétés de quelques alcoylglucosides- β . II. Glucosides des 5 alcools butyliques et des alcools pentylique, hexylique et heptylique tertiaires, 494.
 — (β -*d*-Triéthyl-carbinyl-). Prép., propr., dér., 500.
 — (β -*d*-Timéthylcarbinyl-). Prép., propr., dér., 499.
Glutamique (Ac.). Désamin., 447. — Cyclis., 448.

Glutarique (Méthoxy-) (Tri-) (Ac.). Bis-(méthylamide), 1413.
Glycoocolle. Hydrol. en autoclave, 449. — Hydrol. en autoclave de l'anh., 451.
 — (*Alanyl-*). Hydrol. en autoclave, 451.
 — (*Sulfonyl-*) (Ac.). Ac. et leurs dér., 1586.
Goudron. Aminés prim. du goudron hte. t., 962.
Guanidine. Hydrol. en autoclave du sulfate, 453.

H

Hémipinique (Anh.). Prép., propr., dér., 846.
Hélium. Obt. des comp. stables avec Pt., 1092. — Sur les comp. He-Pt., 1106.
Heptadiène-1.5-ol-4. Non-saturation et pouvoir rotatoire, 704.
Heptadiène-1.5-one-4. Pouvoir rot., 574.
Heptane (Bromo-1.4-) (Di-). Prép., propr., dér., 1061.
 — (*Epoxy-1.4-*). Prép., propr., dér., 1059.
 — (*Méthyl-3-*). Prép., propr., act. opt., 1123.
Heptatriène-1.3.6 (Anisyl-7-) (Oxo-5-) (Furyl-1-). Prép., propr., dér., 52.
 — (*Diméthylamino-phényl-7-*) (Oxo-5-) (Furyl-1-). Prép., propr., dér., 51.
 — (*Pipéronyl-7-*) (Oxo-5-) (Furyl-1-). Prép., propr., dér., 51.
Heptène-3-carboxylique-3 (Epoxy-2.6-) (Ac.). Dédoublément opt., 948.
Heptène-3-aitrile-1. ind. Br, 946.
Heptylique (Phényl-) (Ac.). Amide : spect., 1211.
Hexane (Bromo-1.5-) (Di-). Prép., propr., dér., 927.
 — (*Chloro-4-*) (*Méthyl-3-*). Prép., propr., act. opt., 1125.
 — (*Epoxy-1.4-*). Prép., propr., 1058.
 — (*Epoxy-1.5-*). Prép., propr., dér., 926.
Hexanoïques (Phényl-) (Ac.). Amide : spect., 1212.
Hexanol-5 (Epoxy-1.4-). Deshydrat., 925.
Hexanone-3 (Méthyl-4.5-) (Di-). Prép., propr., dér., 964.
Hexène-4 (Epoxy-1.5-). Form., propr., dér., 925.

Hexène-4-one-3 (*Méthyl-4.5-*) (*Di-*).
Prép., propr., dér., 964.
Hexène-5-one-3 (*Méthyl-4.5-*) (*Di-*).
Prép., propr., dér., 964.
Histidine. Hydrol. en autoclave, 452.
Hormones. Contribution à l'étude
des substances à effet hormonique
femelle, 264.
Huiles. Application de la méthode
de dissolution sélective, au moyen
de divers solvants organiques, à
l'analyse immédiate des huiles
minérales de graissage. — Con-
centration des composés sulfurés
contenus dans une huile roumaine
dite « RRO », 1218.
Huiles végétales. Décomp., 220.
Hydnocarpique (Ac.). Ind. non satur.,
1208.
Hydrindène. Spect., 853.
— (*Ethylidène-1-*) (*Méthyl-2.2-*)
(*Di-*). Spect., 853. — Prép., pro-
pr., dér., 869.
Hydrocarbures. Act. des chlorures
d'ac. org. sur les hydrocarbures
éthylén., 964. — Sulfon. des
hydrocarbures aryl. à froid., 1126.
Hydrocarbures éthyléniques. Act.
des chlorures d'ac., 230.
Hydrogène. Principe de la migration
de H, 1233.
Hydrogénation. L'hydrogénation ca-
talytique sous pression réduite.
I. Hydrogénation sous pression
réduite de l'huile d'arachide et de
la p-toluquinoléine, 1184.
Hydroquinone. Sur qqs. azoïques
dér., 11, 1171. — Prod. d'oxyd. en
présence de sulfites ou d'amines
prim., 219.
— (*Hydroxy-*). Prép., propr., 1604.
— (*Rhodano-2.3-*) (*Di-*). Prép.,
propr., dér., 1604.
Hypochloreux (Ac.). Nouv. mode
de prép., 218.

I

Indanone. Spect. de l'oxime, 853. —
Spect., 862. — Dér. de l'oxime,
990.
— (*Isonitroso-*). Prép., propr., dér.,
867.
— (*Méthyl-*) ($\alpha.\alpha.$ *Di-*). Spect. de
l'oxime, 853. — Spect., 862. —
Dér. de l'oxime, 990.
Indène. Dér. dirhodané, 225.
— (*Ethylidène-1-*) (*Méthyl-2.2-*)
(*Di-*). Spect., 861.
— (*Méthyl-1-*). Spect., 857. —
Prép., propr., 869.

Iode. Sur le diamagnétisme des solu-
tions diversement colorées d'iode,
84. — Prép. et propr. des combin.
avec les sulfures, les sélénures et
les tellurines, 370. — Act. de Fe
et Fe₂C sur I et H₂O, 583, 693.
Ionophorèse. Sépar. des dicétopi-
pérazines et des ac. amines des
hydrolysats de protéines, 973, 978.
Isomérisation. Appl. de l'effet Raman à
l'isomérisation cis-trans de qqs. comp.
cyclaniques, 1328.

L

Lactique (Ac. Ferment. par les
bactéries propioniques, 154.
Lactique (*Thio-*) (Ac.). Disulfur.
ferment., un nouveau ferment : la
sulfurase, 369.
Lépidine. Condens. avec chlorure de
diéthyl-aminoéthyle en présence
de NH₄Na, 439.
Lépidocrocite. Deshydrat., 586.
Lencine. Hydrol. en autoclave, 449.
Lévilique (*Phényl-2-*) (Ac.). Prép.,
propr., dér., 1345.
Liesegang (*Anneaux*). Rythmicité
de précipitation de qqs. pyro-
phosphates, 1072.
Lis. Répart. du B., 1069.
Lithium (Oxydes). Etude de la
prép. du peroxyde et de l'oxyde
de Li, 1587.
Lithium (Phosphates). Phosphate
neutre et hydroxy-apatite de Li,
1669.
Luminescence. Présentation de qqs.
réact. à luminescence rouge, 12.
Lysine. Hydrol. en autoclave du
chlorhydrate, 452.

M

Magnésiens (*Organo-*) (*Composés*).
Carbonatation, 25. — Essais sur
le mécanisme de la réaction de
céto-lisation par les composés
amino-magnésiens mixtes, 98, 155.
Magnésium. Rech. qual., 369. —
Action sur le trioxyde de chrome,
567. — Sur l'introduction de la
réaction de Schlagdenhauffen, dite
à l'hypoclidite de magnésium dans
la méthode générale analytique,
pour la recherche de Mg, 666. —

Dépôt d'oxyde de Cr, 1522. — « Corps noir » du Mg, 1609.

Magnésium (Azotate). Comp. d'add. avec nitrates alcal., 1256.

Magnésium (Chlorure). Densités, viscosités et conductibilités des solutions de chlorure de magnésium dans les alcools, 1178. — Electrolyse des chlorures de magnésium hexahydratés et hexaalcooliques dans le méthanol et l'éthanol, 1568. — Mob. des ions ds. les aic., 1685.

Magnétisme. Anomalie thermomagn. des ferromagnétiques microcristal, 1259.

Magnolamine. Prép., propr., dér., 1357.

Magnolia fuscata. Sur les alcaloïdes de *Magnolia fuscata*, 1357.

Magnoline. Prép., propr., dér., 1357.

Malique (Ac.). Principe d'une nouv. méth. de dos., 227. — Cet ac. ds. les moûts et les vins de Bordeaux 1276.

Malonique (β -Naphthyl-1-éthyl-) (Ac.). Prép., propr., dér., 268, 269.

Manganèse. Des alliages manganèse-bismuth, 343. — Teneur et répartition de Mn et Ti chez *chlora perfoliata* L., 824. — Sur le dosage du manganèse et de l'oxygène actif des oxydes supérieurs de ce métal, 1162.

Manganèse (Oxydes). Dos. de Mn et O actif ds. les oxydes sup., 1162. — Sur la préparation d'un hydrate de bioxyde de manganèse stable dans l'air sec, à la température ordinaire, 1166.

Manganèse (Sulfate). Stab. du sulfate de Mn^{III} à la chal., 152.

Manganique (Ac.). Le titrage des manganates en présence de permanganates, 1530.

m-**Menthadiène**. Prép. par des hydrat, des méthyl-1-cyclohexylisopropyl-3-pinacones, 363.

m-**Menthane**. Form., 363.

m-**Menthène**. Form., 363.

Mercure. Act. du P blanc sur les sels d'Hg, 198. — Dosage du mercure dans les composés organiques, 1338.

Mercure (Halogénures). Appl. de l'effet Raman à l'identif. d'halogénures mixtes et d'halogénocyanures mercurique, 1610. — Struct. des ions complexes, 1610.

Mercure (Oxyde). Action du cyano-gène sur l'oxyde mercurique, 200.

Mésitylacétique (Ac.). Amide : spect., 1213.

Métallurgie. Mn et S ds. les fontes et aciers. Emploi méthodique de CO_2Na , pour désulfurer la fonte

Thomas liq. à la sortie du haut fourneau. Conséquences pour le traitement au ht. fourneau du minerai de fer siliceux à basse teneur en fer, 1278.

Métaux. De qqs. propr. physico-chim. des métaux alcalins, 370. — Nos idées récentes sur les états de surf., 839. — De quelques propriétés physico-chimiques des métaux alcalins, 901. — Résistance électrique des métaux alcalins, 910. — Etudes microchim., 1582.

Molécules. Structure et propriétés des molécules, 233, 243, 249. — Structure et propriétés des molécules. — III. Energie des liaisons et saturation des molécules, 1281. — Structure et propriétés des molécules. — IV. La dépendance entre la saturation et la polarité des molécules. Composés de poids moléculaire élevé, 1292.

Molybdène. Dos. et récupér. de Mo ds. les aciers durs, 1550.

Molybdique (Ac.). Toxicologie des molybdates alcalins, 222. — Dos. par chlorhydrate de benzidine, 1271.

Myrcénal. Myrcénal et Myrcénols, 931.

Myroénols. Rech., 931.

Myroénoaes. Prép., propr., dér., 931.

N

Naphtacène (Carboxy-9-) (Phényl-10.11.12-) (Tri-). Act. de HOK aic., 169.

— (Phényl-9.10.11-) (Tri-). Hydrogénation du 9.10.11-triphénylnaphtacène; obtention du dihydrotriphénylnaphtacène, $C_{14}H_{10}$, 164.

Naphtalène. Essais de protoxyd., 611. — Spect. absorp., 633.

— (Benzoylène-1.2.4.3-) (Di-). Prép., propr., dér., 619.

— (Hydro-) (Di-). Spect., 857.

— (Hydro-) (Di-) (Méthyl-1-). Spect., 857.

— (Hydro-3.4-) (Di-) (Méthyl-1-). Spect., 860. — Prép., propr., dér., 869.

— (Phényl-1.4-) (Di-). Form. à partir du diphenylisobenzofuran, 502. — Prép., propr., dér., 508.

Naphtalène-carboxylique-2 (Phényl-1.4-) (Di-) (Ac.). Prép., propr., dér., 508.

Naphtalène-dicarboxylique-2.8 (*Hydro-1.2.3.4-*) (*Tétra-*) (*Epoxy-1.4-*) (*Phényl-1.4-*) (Ac.). Prép., propr., anh., dér., 507.

— (*Phényl-1.4-*) (*Di-*) (Ac.). Ester diméthyl., 619.

Naphtalène-dicarboxylique-2.3 (*Phényl-1.4-*) (*Di-*) (Anh.). Prép., propr., dér., 619.

Naphtoiqne-2 (*Phényl-1.4-*) (*Di-*) (Ac.). Prép., propr., dér., 619.

Naphtoiqne-2 (*Phényl-1.4-*) (*Di-*) (Ald.). Prép., propr., dér., 619.

α -Naphtoquinone. Polyméris., 304.

Naphtylène-diamine-1.2 (*Acétamino-4-*). Mat. color. aziniques dér., 1655.

β -Naphtyl-1-éthanol. Prép., propr., dér., 268.

β -Naphtylphényltriazène. Prép., propr., spect., 464.

— (*N-Méthyl-*). Prép., propr., spect 465.

Nickel. Sur le nickel de Haney, 220, 961, 1333, 1699. — Act. sp. de Ni catal. lors de l'hydrogén. de la méthyl-2-amino-4-cyano-5-pyrimidine, 945. — Hydrogén. catal. du noyau furan. par le nickel de Raney, 1053. — Hydrogén. catal. de qqs. nitriles par Ni de Raney, 1277. — Act. du Ni de Raney sur les alc., 1592. — Appl. du Ni de Raney à l'hydrogén. d'ac. à noyau furanique, 1595. — Déshalogén. de qqs. comp. bromés par le Ni de Raney, 1600. — Sur un nouveau carbonate de nickel-II-ammine, 1712.

Nickel (Cyanure). Dégrad. therm., 356.

Nickel (Tellurates). Rech., 1380.

Nitriles. Hydrogén. par le Ni de Raney, 1276.

Nitriles éthyléniques. Ind. Br, 946.

Nomenclature. Projet de nomenclature des chaînes hétérogènes acycliques, 1385.

Nonane (*Epoxy-1.4-*). Prép., propr., dér., 1060.

Nonatétraène-1.3.6.8 (*Oxo-5-*) (*Furyl-1.9-*) (*Di-*). Prép., propr., dér., 50.

— (*Phényl-9-*) (*Oxo-5-*) (*Furyl-1-*). Prép., propr., dér., 50.

Notices nécrologiques. Notice de H. E. Armstrong, 2. — Notice de M. le chanoine J. B. Sanderens, 3. — Notice de M. P. Goissedet, 4. — Notice de G. Lasègue, 151. — Notice d'E. Charabot, 389. — Notice de M. Valdiguié, 949. — Notice de A. A. Policard, 962. — Notice d'E. Fleurent, 1251.

O

Oéimène. Etude spectrographique et chimique de quelques terpènes aliphatiques. IV. Ocimène, 337.

Ocimène (*Allo-*). Etude spectrographique et chimique de quelques terpènes aliphatiques. — III. Alloocimène et produits d'hydrogénation, 322.

Octane (*Bromo-1.4-*) (*Di-*). Prép., propr., dér., 1061.

— (*Epoxy-1.4-*). Prép., propr., dér., 1060.

— (*Rhodano-1.2-*) (*Di-*). Prép., propr., 225.

Octyne-4-hexol-1.2.3.6.7.8. Sur un hexol acétylénique : $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_2-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CHOH})_2-\text{CH}_2\text{OH}$, et quelques-uns de ses dérivés, 687.

Oximes. Sur la déformation des angles valentiels. Structure et absorption des dérivés des oximes, 987. — Vit. d'oximation en milieu tampon, 1279. — Note de Laboratoire. Sur un procédé simplifié d'oximation analytique des aldéhydes et des cétones, 1419.

Oxindole. Homologues, 8.

— (*Méthyl-*) (*Di-*). Rech., 653.

Oxydo-réduction. Conférences de P. Jolibois, Ch. Dufraisse, H. Wieland, R. Wurmser et A. Szent-Giörgy, 1245 à 1248.

Oxygène. Fix. lab. de O au C., 1247.

P

Pain. Dos. des graisses, 1606.

Palmitique (Ac.). Pyrolyse en présence de Cl_2Al de l'ester cétyl., 300.

Peau. Elimination des taches d'ac. picrique, 1227.

Pentadiène-1.3 (*Epoxy-2.4-*) (*Phénoxy-5-*). Prép., propr., dér., 1150.

— (*p-Tolyl-5-*) (*Oxo-5-*) (*Furyl-1-*). Prép., propr., dér., 49.

Pentaérythrol (*o-Nitrobenzal-*). Prép., propr., dér., 1452.

Pentane (*Bromo-2.5-*) (*Di-*) (*Phényl-1-*). Prép., propr., dér., 1061.

— (*Epoxy-1.4-*) (*Phényl-5-*). Prép., propr., dér., 1060.

— (*Epoxy-2.4-*) (*Phénoxy-1-*). Prép., propr., dér., 1151.

- Pentane-polyols** (*Amino*-). Rech., 1565.
- Pentanolide-4.1** (*Carboxy-3.4*-) (*Di*-) (*Méthyl-2*-). Prép., propr., dér., 1347.
- (*Carboxy-3.4*-) (*Di*-) (*Phényl-2*-). Prép., propr., dér., 1349.
- (*Carboxy-3.4*-) (*Di*-) (*Propyl-2*-). Prép., propr., dér., 1348.
- Pentanone-2** (*Méthyl-3.4*-) (*Di*-). Prép., propr., dér., 964.
- (*Méthyl-3.3.4*-) (*Tri*-). Prép., propr., dér., 964.
- Pentanone-3** (*Chloro-4*-) (*Méthyl-3.3.4*-) (*Tri*-). Prép., propr., dér., 964.
- Pentène-1** (*Acétoxy-3.4.5*-) (*Tri*-). Prép., propr., dér., 1638.
- Pentène-1-olide-1.4** (*Méthyl-2*-). Prép., propr., dér., 1343.
- Pentène-3-olide-4.1** (*Propyl-2*-). Prép., propr., dér., 1344.
- Pentène-3-one-2** (*Méthyl-3.4*-) (*Di*-). Prép., propr., dér., 964.
- Pentène-4-one-2** (*Méthyl-3.4*-) (*Di*-). Prép., propr., dér., 964.
- (*Méthyl-3.3.4*-) (*Tri*-). Prép., propr., dér., 964.
- Pentyne-1** (*Acétoxy-3.4.5*-) (*Tri*-). Prép., propr., dér., 1638.
- Periodique** (Ac.). Complexes métall. périodiques, 582.
- Phénanthrène**. Essais de photooxydation dans la série du phénanthrène et dans celle du naphthalène, 611. — Prép., propr., dér., 618.
- (*Hydro-1.2.3.4*-) (*Tétra*-) (*Oxo-1*-). Prép., propr., dér., 269.
- (*Phényl-9.10*-) (*Di*-). Prép., propr., dér., 618.
- Phénanthryl-1-acétique** (Ac.). Dér., 270.
- (*Hydro-1.2.3.4*-) (*Tétra*-) (*Méthoxy-7*-) (Ac.). Prép., propr., dér., 272.
- Phénanthryl-1-propionique** (*Hydro-1.2.3.4*-) (*Tétra*-) (*Méthoxy-7*-) (Ac.). Prép., propr., dér., 272.
- Phénol**. Etude du syst. avec pyridine par pouv. induct. spécif., 955.
- Condens. du phénate de Na avec le bromure de furfuryle, 1148.
- (*p-tert-Butyl*-). Ether furfuryl., 1598.
- (*Chloro-4*-). Ether furfuryl., 1598.
- (*Furfuryl-2*-). Prép., propr., dér., 1151.
- (*Nitro-4*-). Ether furfuryl., 1598.
- (*Tétrahydrofurfuryl-2*-). Prép., propr., dér., 1152.
- Phénols**. Ind. Br, 578. — Act. du rhodane, 1603.
- Phénylacétique** (Ac.). Spect. amide, 1211.
- (*Bromo-5*-) (*Méthoxy-2*-) (Ac.). Dér., 1274. — Sur le nitrile et qqs. dér., 1676. — Prép., propr., dér., 1678.
- (*Butyl-4*-) (Ac.). Amide : spect., 1213.
- (*Ethyl-4*-) (Ac.). Amide : spect., 1213.
- (*Propyl-4*-) (Ac.). Amide : spect., 1213.
- Phénylhydrazine** (*Carboxy-4*-). Prép. propr., hydrazones dér., 1507.
- Phénylhydrazones**. Vit. de form., 1280.
- Phénylméthane** (*Tri*-) (*β-Sulfoéthyl-amino*-) (*p.p'-Bis*-). Prép., propr., dér., 881.
- Phénylpropionique** (*Méthoxy-2*-) (*Méthyl-5*-) (Ac.). Synth. propr., dér., 577.
- Phénylpyruvique** (Ac.). Condens. avec l'acétophénone, 12.
- Phényltriazène** (*p-Anisyl*-). Prép., propr., spect., 463.
- (*N-Méthyl*-) (*p-Anisyl*-). Prép., propr., spect., 464.
- Phloroglucine** (*Rhodano*-) (*Tri*-). Prép., propr., dér., 1605.
- Phosphore**. Action du phosphore blanc sur les sels de mercure, 198.
- Phosphorique** (Ac.). Electrol. des phosphates métall., 835. — Dosage conductimétrique des orthophosphates solubles, 1399.
- Phosphorique** (Pyro-) (Ac.). Rythmicité de précipit. de qqs. pyrophosphates, 1072.
- Photochimie**. Comparaison entre trois réactions d'addition méso-anthracénique : la synthèse diénique, la photooxydation et l'hydrogénation, 1073. — Réactions photochimiques dans la série des dérivés *o*-nitrobenzylidène-acétals (XII) (*o*-nitrobenzylidène-pentaérythrite, di-*o*-nitrobenzylidène-pentaérythrite, tri-*o*-nitrobenzylidène-dulcité et di-*o*-nitrobenzylidène-adonite), 1446.
- Photographie**. Renforcement des images argentiques en noir et en couleur par fixation de mat. color., 834.
- Phthalamique** (*Ethyl*-) (*N-Di*-) (Ac.). L'action des composés organomagnésiens mixtes sur l'acide *N*-diéthylorthophthalamique, 54.
- Phthalide** (*Benzyl*-) (*Di*-). Prép., propr., dér., 56.
- (*Isoamyl*-) (*Di*-). Prép., propr., dér., 56.
- (*Isobutyl*-) (*Di*-). Prép., propr., dér., 56.

- (*Phényl-*) (*Di-*). Prép., propr., dér., 57.
- (*Propyl-*) (*Di-*). Prép., propr., dér., 55.
- Phtalique** (Ac.). Dosage du phtalate d'éthyle en présence d'huiles essentielles, de parfums naturels et de parfums synthétiques, 102.
- Recherches sur l'électrolyse des acides aromatiques. VII. L'électrolyse des semi-éthers-sels de l'acide phtalique, 840.
- (*Hydro-2.6-*) (*trans-Di-*) (Ac.). Prép., propr., électrol., dér., 845.
- α -Picoline**. Condens. avec le chlorure de diéthylaminoéthyle en présence de NH_3Na , 438. — Condens. avec l'éther β -chloréthyl., 439. — Condens. avec trichloréthylène, 442.
- γ -Picoline**. Condens. avec l'éther β -chloréthyl., 440. — Condens. avec l'acétal éthyl. d'ald. chloracét., 441.
- (*Cétyl-*) (*Di-*). Prép., propr., dér., 432.
- Pierique** (Ac.). Note de laboratoire. Elimination des taches d'acide picrique sur la peau, 1227.
- Pigments respiratoires**. Comp., propr., classif. zoologique, 829.
- Pinacones**. Sur les carbures mentadiéniques obtenus ds. la deshydrat. des méthyl-1-cyclohexylisopropyl-3-pinaconesact. et inact., 363. — Sur les cétones obt. ds. la deshydrat. des méthyl-1-cyclohexylisopropyl-3-pinaconesact. et inact., 1261.
- Pipérazines** (Céto-) (*Di-*). Méth. de sépar. ds. les hydrolysats de protéines par ionophorèse, 973, 978.
- Pipéridine** (*Méthyl-2-*) (*Phényl-1-*). Prép., propr., dér., 927.
- Pipériodinium** (*Méthyl-*) (*Pentaméthylène-*). Bromure, 927.
- Pinane** (*Chloro-*). Sur les chloropinanes, 1602.
- Platine**. Obt. de comp. stables avec He , 1092. — Sur les comp. HePt , 1106.
- Plomb**. Attaque par les eaux d'alimentation de Rennes, moyens de correction, 1594.
- Plomb** (Acétates bas.). Rech., 1244.
- Plomb** (Iodate). Précipitation rythmique de l'iodate de plomb dans la gélatine et interprétation interfaciale des périodicités chimiques de structure, 1393.
- Plomb** (Oxydes). Oxydes sup., 961.
- Pommes**. Métabolisme au cours du cycle de végétation, 361.
- Potassium** (Bicarbonate). Syst. avec $\text{ClK} + \text{H}_2\text{O}$, 1142.
- Potassium** (Chlorure). Etude du système $\text{ClK-CO}_2\text{HK-H}_2\text{O}$ entre 10 et 40° C, 1142.
- Potassium** (Deutériure). Prép., p. dissoc., 573.
- Potassium** (Hydruure). Prép. p. dissoc., 570.
- Potassium** (Iodure). Act. de NO_2H , 64. — Photolyse du syst. avec sulf. d' UO_2 + eau, 564.
- Potassium** (Oxalate). Sur le syst. avec H_2O + oxalate Gl , 1256.
- Potassium** (Permanganate). Réduct. par l'ac. oxalique en mél. aq., 1168.
- Pouvoir rotatoire**. Infl. de la non satur., 574. — Contribution à l'étude des hydro-carbures aliphatiques optiquement actifs. Quelques expériences préliminaires, 1120.
- Propane** (*Bromo-3-*) (*Méthylol-2.2-*) (*Di-*). Prép., propr., dér., 1567.
- (*Diméthylamino-1-*) (*Méthylol-2.2-*) (*Di-*). Prép., propr., dér., 1567.
- Propanol-1** (*Bromo-3-*) (*Méthylol-2.2-*) (*Di-*). Prép., propr., dér., 1566.
- (*Diméthylamino-3-*) (*Méthylol-2.2-*) (*Di-*). Prép., propr., dér., 1566.
- Propène-1** (*Chloro-1.1.3-*) (*Tri-*) (*Méthyl-2-*). Transpos., 12.
- Propène-2** (*Chloro-3.3.3-*) (*Tri-*). Rech., 11.
- Propionique** (Ac.). Product. industrielle par ferment., 231.
- (*Phényl-*) (Ac.). Amide : spect., 1212.
- Propiophénone**. Dér. de l'oxime, 990.
- (α -*Éthylidène-*) (*o-Méthyl-*). Prépar., propr., 870.
- (*Isonitroso-*) (*Méthyl-2-*). Prép., propr., dér., 868.
- Propylidène** (β -*Chloro-*) (Diacétate). Prép., propr., dér., 258.
- Propylsulfonique** (γ -*Amino-*) (Ac.). Prép., propr., dér., 883.
- Protéines**. Structures des protéines. Recherches sur la possibilité de la détermination des formes cycliques des anhydrides des aminoacides suivant la méthode de Blanchetière, 454. — Sur le dos. colorim. de l'alamine et de la somme sérine + ac. aspartique ds. les protéines, appl. à la protéine du ferment jaune, 963. — Sur la méthode de séparation des dicétopipérazines et des acides aminés dans les hydrolysats protéiques à l'aide de l'ionophorèse, 973. — Sur la méthode de sépa-

- ration des dicétopipérazines et des acides aminés dans les hydrolysats protéiques par ionophorèse, 978.
- Pulégénone.** Hydrogén. catal., 362.
- Pulégone.** Act. de SeO_2 , 1614.
- Pyridine.** Tautomérie des homologues. III. Nouvelles synthèses dans la série de la pyridine, 429. — IV. Nouvelles synthèses dans la série de la pyridine. Introduction des radicaux contenant d'autres éléments que le carbone et l'hydrogène, 436. — Propr. phys. de ce corps et de ses dér. méthylés, 584. — Spect. absorp., 633. — Etude du syst. avec phénol par pouv. induct. spécif., 955.
- (γ -Cyclopentylométhyl-). Prép., propr., dér., 435.
- (α -Heptadécyl-). Prép., propr., dér., 431.
- (γ -Heptadécyl-). Prép., propr., dér., 432.
- (α -Hexahydrobenzyl-). Prép., propr., dér., 434.
- (γ -Hexahydrobenzyl-). Prép., propr., dér., 434.
- (α - γ -Phényl-propyl-). Prép., propr., dér., 432.
- (γ -Propyl-). Prép., propr., dér., 434.
- Pyrimidine** (Amino-4-) (Cyano-5-) (Méthyl-2-). Act. spéc. du Ni catal. lors de l'hydrogén., 945, 1539.
- (Amino-4-) (Méthyl-2-) (Méthylol-5-). Sa formation par suite d'une action spéciale du nickel catalytique lors de l'hydrogénation de la méthyl-2 amino-4 cyano-5 pyrimidine, 350, 1539.
- Pyrocatechine** (Homo-). Prép., propr., 1604.
- Pyrogallol** (Rhodano-) (Tri-). Prép., propr., dér., 1604.
- Pyromacique** (Hydro-) (Tétra-)(Ac.) Dér., 1595.
- Pyronènes.** Formules, combin. diénique avec éther acétylène-dicarbon., 575. — Combin. diénique avec naphtoquinone, 576.
- α -**Pyrrole-carbonique** (Ac.). Sur l'ac. α -pyrrol-carbonique et quelques amides dérivées, 44.
- Pyrrolidine** (Ethyl-2-) (Phényl-1-). Picrate, 928.
- Pyrrolicétone** (Méthyl-) (Benzal-). Halochromie, 57.
- (Méthyl-) (o-Chloro-benzal-). Halochromie, 57.
- (Méthyl-) (p-Diméthyl-amino-benzal-). Halochromie, 57.
- (Méthyl-) (Fural-). Halochromie, 57.
- (Méthyl-) (p-Méthoxybenzal-). Halochromie, 57.
- (Méthyl-) (p-Méthylbenzal-). Halochromie, 57.
- (Méthyl-) (m-Nitrobenzal-). Halochromie, 57.
- (Méthyl-) (p-Nitrobenzal-). Halochromie, 57.
- (Méthyl-) (Pipéronal-). Halochromie, 57.
- Pyruvique** (Phéngl-) (Ac.). Prod. de condens. avec acétone, 837.

Q

- Quinaldine** (Hydroxy-4-). Rech. sur ce corps et ses dér. méthylés, 229.
- Quinazoline** (Hydro-1.2.3.4-) (Tétra-) (Hydroxy-4-) (Thio-2-). Combinaisons hétéropolaires (IV). Nouveaux dérivés de la thio-2-hydroxy-4-tétrahydro-1.2.3.4-quinazoline, 38.
- Quinoléine.** Spect. absorp., 633.
- (Hydro-1.2.3.4-) (Tétra-) (Méthyl-6-). Prép., propr., dér., 1195.
- (Méthyl-6-). Hydrogén. sous p. réduite, 1198.
- Quinoléine-carboxylique** (Phéngl-) (Ac.). Qqs. dér., 586.
- Quinquina.** Alcaloïdes, 183.

R

- Radicaux libres.** Note préliminaire sur un nouveau radical libre et coloré, dérivé du cyanogène, 27.
- Raisins.** Maturation, étude, 578, 579.
- Raman** (Effet). Dépolaris. des raies Raman, 19. — Spect. Raman de qqs. dér. halogénés alicycliques, 20. — Sur la dépolarisation des raies Raman de quelques dérivés alicycliques, 79. — Spect. Raman des poudres cristallines, 362. — Sur les var. Raman des liaisons éthylén. ds. les carbures cycliques, 1255. — Application de l'effet Raman à l'étude de l'isomérisation cis trans de quelques composés cyclaniques, 1328. — Filtres pour l'étude des spectres Raman des liquides et des poudres, 1394. — Spect. Raman des poudres crist. : étude de l'eau de cristallis., 1615.

— Sur les var. de la fréq. Raman des liaisons éthylén. ds. les carbures cycliques, 1624.

Réduction. Réduction catalytique sous haute pression, 1422.

Relargage. Rech. sur solub. et relargage, 830.

Résiniques (Ac.). Colophane et ac. résiniques, 1584.

Résistance électrique. Rés. élect. des métaux alcalins, 910.

Résorcine (*Rhodano-2.6-*) (*Di-*). Prép., propr., dér., 1604.

Rhodane. Act. sur les phénols, 1603.

Ris. Dos. de la farine ds. la farine de blé noir, 1599.

Rubidium (Deutériure). Prép. et p-dissoc., 573.

Rubidium (Hydrure). Prép. et p-dissoc., 573.

Russig (Corps). Sur la constitution du corps de Russig (soi-disant dioxy-6.13-pentacènediquinone-5.14.7.12), 156.

S

Salicylique (*Acétyl-*) (Ac.). Sur l'hydrolyse d'homologues supérieurs, 1360. — Prép. d'homologues sup., 1607.

Sarcoosine. Hydrol. en autoclave, 450.

Sélénieux (Anh.). Prétendue réact. avec NO₂H, 1264.

Sélénium. Microdos. en toxicologie, 832.

Semicarbazone. Vit. de form., 1280.

Sodium. Inhibition de la vap. d'eau sur Na, théorie, 1253.

Sodium (Chlorure). Dos. des mél. de chlorure de Na et chlorate Na, 221.

Sodium (Deutériure). Prép. et p-dissoc., 573.

Sodium (Hydrure). Prép. et p. dissoc., 573.

Sodium (Pyrophosphate ac.). Dés-hydrat., 806.

Sols. Sur une intervention insoupçonnée de l'industrie des engrais ds. la diminution de la fertilité, 701.

Solubilité. Etude de la comp. des phases solides en équil. avec des sol. sat. d'un ou de plusieurs sels, 355. — Rech. sur solub. et relargage, 830.

α -l-Sorbose. Etude des cétooses. I. Structure de l' α -l-sorbose, 1404.

— Désacétyl. et méthyl. des dér. méthylés, 1414.

— (*Acétyl-*) (*Tétra-*). Prép., propr., dér., 1408.

— (*Acétyl-*) (*Penta-*). Prép., propr., dér., 1409.

— (*Céto-*) (*Acétyl-*) (*Penta-*). Prépar., propr., dér., 1409.

— (*Méthyl-*) (*Tétra-*). Prép., propr., dér., 1412. — Passage des dér. α aux β par méthylation, 1414.

β -l-Sorbose (*Méthyl-*) (*Tétra-*). Prép., propr., dér., 1412.

α -l-Sorboside (*Méthyl-*). Prép., propr., dér., 1410.

— (*Méthyl-*) (*Acétyl-*) (*Tétra-*). Prép., propr., dér., 1410.

— (*Méthyl-*) (*Méthyl-*) (*Tétra-*). Prép., propr., dér., 1411.

β -l-Sorboside (*Méthyl-*) (*Méthyl-*) (*Tétra-*). Prép., propr., dér., 1412.

Spectrochimie. Perfect. à la technique de form. des fig. de Hartley, 309. — Etude par réflexion des spectres d'absorption ultra-violet de quelques substances organiques à l'état solide, 1209. Etudes spect. par les fig. de Hartley corr.; qqs. dér. méso subst. de l'anthracène, 1633.

Stereochimie. Ds. la série cyclanique, 509, 513, 520, 534, 1490, 1501.

Stilbène (*Cyano-2-*) (*Méthoxy-3'-*) (*Nitro-4-*). Prép., propr., dér., 1355.

Streng (Sel de). La constitution, 205.

Styrolène. Dér. dirhodané, 225.

— (*Chloro-*) (*p-Méthoxy-*). Form., 1274.

— (*Méthyl-2-*). Spect., 857.

— (α -*Méthyl-*) (*o-Méthyl-*). Prép., propr., dér., 870.

Subérone (*Benzal-*) (*Di-*). Hydrogén., propr., dér., 1503.

Subérone (*Benao-*). Spect. de l'oxime, 854. — Spect., 863.

— (*Isonitroso-*). Prép., propr., dér., 868.

— (*Méthyl-*) (*Di-*). Spect. de l'oxime, 854.

— (*Méthyl-2.2-*) (*Di-*). Spect., 863. — Prép., propr., dér., 865. — Oxime, 867.

Suocinique (*Méthoxy-*) (*Di-*) (Ac.). Bis- (méthylamide), 1413.

Sulfocyanique (Ac.). Etude, sa réact. avec les alc., 1584.

Sulfocyanogène. Fix. par div. comp. non sat., 18, 224.

Sulfurase. Rech., 369.

Sulfurique (Ac.). Crist. mixtes à basse t. entre qqs. sulfates hydratés de la série magnésienne, 956.

— Vol. mol. de sulfates de la série magnésienne, 958.

Synthèse asymétrique. Rech., 479.
— Sur une tentative d'obt. d'un diac. éther opt. act. en milieu asym., 1535.

T

Taurine. Prép., propr., homologues inf., 877.

— (*O-Méthyl-*). Prép., propr., dér., 881.

Tellure. Dos. par iodométrie, 831.

Tellurique (Ac.). Tellurates neutres et tellurates basiques de nickel et de cobalt, 1380.

Terpènes. Etude spect. et chim. de qqs. terpènes aliph., 6.

Tétraline (Elhyldène-1-) (Méthyl-2.2-) (Di-). Spect., 853. — Prép., propr., dér., 869.

Tétralone. Spect. de l'oxime, 853.
— (*α-Elhyldène-*). Prép., propr., dér., 870.

— (*Isonitroso-*). Prép., propr., dér., 868.

— (*Méthyl-*) (*α.α-Di-*). Spect. de l'oxime, 853. — Spect., 862. — Prép., propr., dér., 864. — Oxime, 867.

Thermochimie. Sur les chaleurs de formation et de combustion, 1306.

Thermomètre. App. pour la déterm. des caractérist. d'un thermomètre 0-360, 834.

Thorium (Phosphure). Rech., 197.

Thorium (Tellurate). Rech., 197.

Thiocarbanilide (Cyano-3.3'-) (Di-) (Méthyl-4.4'-) (Di-). Prép., propr., dér., 1357.

o-Thymotique (Ac.). Prép., propr., dér., 1362.

Titane. Teneur et répartition de Mn et Ti chez *chloraperfoliata* L., 824.

p-Toluène-sulfonique (Ac.). Prép. à froid, 1129.

Tolnhydroquinone. Prép., propr., 1604.

Toluidine. Spectre d'absorption. II. Les spectres de toluidine, de ben-zidine et de leurs chlorhydrates, 888.

p-Toluidine. Degré de dissoc. du chlorhydrate ds. l'eau, 893.

— (*m-Cyano-*) (*Benza-l-*). Prép., propr., dér., 1488.

p-Toluquinoléine. Hydrogèn. sous p. réduite, 1184.

o-Toluquinone. Hydrogèn. sous p. réduite, 1184.

Transposition allylique. Etudes sur la transposition allylique. VII. L'acéto-chlorure d'allylidène, 256. — Rech., 915.

Tumeurs. Voy. aussi Cancers. Sur les lipides des tumeurs humaines div., 1621.

Tungstène. Prép. du phosphotungsté-tungstate de Na, 1270.

Tungstique (Ac.). Obt. sur div. méth. de dos. des tungstates, 21. — Précip. des ac. diaminés par l'ac. phosphotungstique, 21.

Tyrosine. Hydrol. en autoclave, 450.

U

Undécapentaène-1.8.8.8.10 (Oxo-5-) (Furyl-1.11-) (Di-). Prép., propr., dér., 53.

Uranyle (Orthophosphates). Rech., 372.

Uranyle (Sulfate). Photolyse du système : sulfate d'uranyle-iodure de potassium-eau, 564.

Urée. L'urée comme agent oxydant en présence d'acide nitreux, 262.

Urée (Pseudo-) (Thio-) (Benzyl-). La benzyl-isothio-urée et son application pour l'identification des acides organiques, 1153.

Urine. Le rapport de l'urée à l'ammoniaque urinaire. Sa signification, 1159.

V

Valences. Valences du C, 468.

Valérique (Phényl-) (Ac.). Amide : spect., 1212.

Valérique (Iso-) (Amino-) (Ac.). Hydrol. en autoclave, 450.

Vanadium (Carbure). Etude de la constitution, 1063.

Vératrine. Spect. absorp. U. V. de la var. off., 952.

Verbénalol. Verbénaloside et verbénalol, 633, 635.

Verbénaloside. Hétérosides dérivés, 633, 642.

Vins. Teneurs en ac. citrique des moûts et des vins de Bordeaux, 226. — Phén. réduct., 953. — Ac. malique ds. les moûts et les vins de Bordeaux, 1276.

Vinyle (Acétate). Spect. Raman, 918.

Vitamine A. Dos. en présence carotène, 830.

Vitamine C. Microdosage, 1532.

Vitesses de réaction. Théories des réact. à chaînes et leur appl. à la combust. lente de C_2H_6 , 945. — Cinétique de réactions en milieu hétérogène (dissolutions et autres). Application à l'élimination de l'urée par le rein, 1516.

Volumes atomiques. De quelques considérations, 695.

Z

Zinc (Azotate). Comp. d'add. avec nitrates alcal., 361.

Zinc (Cacodylate). Les cacodylates du zinc. II. Etude cristallographique du cacodylate de zinc à 7 molécules d'eau, 73.

Zinc (Halogénure). Etude des sol. conc. par l'effet Raman, 585.

Zinc (Sulfate). Hydrates, 546, 574.

Zoologie. Comp. et propr. des pigments respiratoires et classif. zoologique, 829.

ERRATUM

Tableau p. 1331 (Mémoire Chuirdoglu et Guillemonat), 2^e et 4^e corps, lire : Méthyléthyl-cyclopentane et Méthylpropyl-cyclopentane, au lieu de : Méthyl-cyclopentane et méthylcyclopentane.